

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra polygrafie a fotofyziky

**Studium degradace tiskařské černě na papírové podložce**

Autor: Beáta Slezáková  
Vedoucí práce: Ing. Hana Holická, Ph.D.

Diplomová práce  
2015

University of Pardubice  
Faculty of chemical technology  
Department of graphic arts and photophysics

**The study of degradation of the printing ink on paper**

Author: Beáta Slezáková  
Supervisor: Ing. Hana Holická, Ph.D.

Diploma thesis  
2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Beáta Slezáková**  
Osobní číslo: **C13701**  
Studijní program: **N3441 Polygrafie**  
Studijní obor: **Polygrafie**  
Název tématu: **Studium degradace tiskařské černě na papírové podložce**  
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte literaturu zabývající se problematikou degradace tiskovin na papírové podložce. Zaměřte se především na změny, ke kterým dochází ve vrstvě tiskové barvy. Získané poznatky zpracujte v teoretické části práce.
2. Vzorky dvou typů tiskařských černí na dvou typech papíru podrobené urychlenému stárnutí, dezinfekci a neutralizaci vystavte dalšímu urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla.
3. Dostupnými metodami vyhodnoťte změny, ke kterým v důsledku konzervačních metod a urychleného stárnutí ve vrstvě tiskařské černě došlo.
4. Získané výsledky diskutujte v závěrečné části práce.

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst.1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 7. května 2015.

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala vedoucímu své práce Ing. Haně Holické, Ph.D. za vedení a pomoc při měření a vyhodnocování experimentálních dat, pracovníkům Národního archivu a Fakulty restaurování a své rodině za umožnění studia.

Diplomová práce byla spolufinancována z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu ČR v rámci projektu VEPA (Věda pro papírové artefakty), reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0236.

## **Anotace**

Cílem diplomové práce bylo ověřit vliv neutralizace, dezinfekce a urychleného stárnutí na vrstvu tiskařské černě. Tato diplomová práce navázala na předchozí bakalářské práce a diplomovou práci řešené v rámci projektu VEPA (Věda pro papírové artefakty). Byly použity dva druhy papírů (dřevitý a ruční papír) potištěné dvěma druhy tiskové barvy. Barva obsahovala jako pojídlo předpolymerovaný lněný olej a jako pigment kostní čern nebo lampové saze. Vzorke byly nejprve stárnuté různými metodami urychleného stárnutí a poté byly ošetřeny neutralizací a dezinfekcí. V rámci této práce byly vzorky následně podrobeny dalšímu urychlenému stárnutí vlhkým teplem po dobu 30ti dnů.

Měření změn ve vrstvě tiskařské černě bylo provedeno pomocí UV-VIS spektrofotometrie, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), elektronové mikroskopie (SEM) a měření pH povrchu.

### **Klíčová slova:**

přirozené stárnutí, urychlené stárnutí, neutralizace, dezinfekce.

## **Annotation**

The object of this diploma thesis was to verify the effect of neutralization, disinfection and accelerated aging on the layer of ink. This diploma thesis followed the previous bachelor thesis and diploma thesis, solved in the framework of the project VEPA (Science for paper artifacts). Two types of paper (wood and handmade paper) printed two types of ink was used. Colour contained as a binder prepolymerized linseed oil and as a pigment bone black or lampblack. Samples were first aging by various methods of accelerated aging and then were treated by neutralization and disinfection. In this thesis, the samples were subjected to a further accelerated aging by moist heat for 30 days.

Measurement of changes on the layer of ink was done using UV-VIS spectrophotometry, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), electron microscopy (SEM) and surface pH.

### **Key words:**

natural aging, accelerated aging, neutralization, disinfection

# Obsah

<b>1 Úvod</b>	<b>10</b>
<b>2. Teoretická část</b>	<b>11</b>
2.1 Přirozené stárnutí tiskovin	11
2.1.1 Degradální faktory	11
2.1.1.1 Relativní vlhkost a teplota prostředí	11
2.1.1.2 pH	12
2.1.1.3 Světlo	12
2.1.1.4 Plynné znečištění a prach	12
2.1.1.5 Biologičtí škůdci	13
2.1.2 Důsledky degradace	13
2.1.2.1 Hydrolýza	13
2.1.2.2 Oxidace	14
2.1.2.3 Sířovací reakce	14
2.1.2.4 Fotochemická a termická destrukce	14
2.1.2.5 Biologická destrukce	15
2.2 Urychlené stárnutí tiskovin	15
2.2.1 Metody urychleného stárnutí	15
2.2.1.1 Suché teplo při 105 °C	16
2.2.1.2 Vlhké teplo při 80 °C a 65% relativní vlhkosti	16
2.2.1.3 Působení atmosférických polutantů NO <sub>2</sub>	16
2.3 Konzervování a restaurování	17
2.3.1 Metody konzervování a restaurování	17
2.3.1.1 Dezinfekce	17
2.3.1.2 Čištění	19
2.3.1.3 Neutralizace (odkyselení)	20
2.3.1.4 Doklížení a zpevnění	23
2.3.1.5 Lepení, opravy, doplňky a další	24
2.3.2 Vliv konzervování na papír	25
2.3.3 Vliv konzervování na tiskovou barvu	26

<b>3. Experimentální část</b>	<b>27</b>
3.1 Experimentální materiál	27
3.1.1 Papír	27
3.1.1.1 Dřevitý papír	27
3.1.1.2 Ruční papír	27
3.1.2 Tiskařská čerň	27
3.1.3 Vzorčky	27
3.2 Mechanismy urychleného stárnutí	28
3.3 Neutralizace	29
3.3.1 Ošetření MMMK	29
3.3.2 Ošetření vodním roztokem hydrogenuhličitanů	29
3.3.3 Ošetření systémem Bookkeeper	29
3.4 Dezinfekce	29
3.4.1 Ošetření etoxenem	30
3.4.2 Ošetření parami butanolu	30
3.5 Experimentální metody měření	30
3.5.1 UV-VIS spektrofotometrie	30
3.5.2 Infračervená spektroskopie	30
3.5.3 Elektronová mikroskopie	31
3.5.4 měření pH	31
3.6 Experimentální výsledky a diskuze	32
3.6.1 Remisní spektra	32
3.6.1.1 Kostní čerň	32
3.6.1.2 Lampové saze	38
3.6.2 Infračervená spektra	44
3.6.2.1 Předpolymerovaný lněný olej	45
3.6.2.2 Kostní čerň	51
3.6.2.3 Lampové saze	57
3.6.3 Elektronový mikroskop	59
3.6.4 Povrchové pH	61
<b>4. Závěr</b>	<b>65</b>
<b>Soupis literatury</b>	<b>66</b>

# 1 Úvod

Během stárnutí tiskovin archivovaných po stovky let dochází k jejich přirozené degradaci. Papír složený z celulózy, hemicelulózy a ligninu je hygroskopický a hlavně díky přítomnosti vody dochází k jeho degradaci hydrolýzou katalyzovanou v kyselém prostředí. Preventivní opatření během skladování jako klimatizované sklady chráněné před světlem, prachem nebo škůdci může zpomalit proces stárnutí, ale ne úplně zastavit.

Ochranou tiskovin se zabývají obory konzervování a restaurování. Konzervování tiskovin zpomaluje stárnutí pomocí ošetření neutralizací a dezinfekcí. Restaurování znamená přímý zásah do tiskoviny po jejím výrazném poškození.

Tato diplomová práce byla řešena v rámci projektu VEPA (Věda pro papírové artefakty) a navázala na předchozí bakalářské práce a diplomovou práci. Práce se zabývá degradací tiskařské černě v důsledku neutralizace a dezinfekce po následném urychleném stárnutí.

## 2. Teoretická část

### 2.1 Přirozené stárnutí tiskovin

Během stárnutí tiskoviny probíhá reakce papíru s jeho okolím. V důsledku zkracování celulóзовých vláken nebo jejich oddalování dochází k degradaci papíru a ztrátě jeho pevnosti. Tento proces je pomalý a trvá několik let, rychlost přirozeného stárnutí papíru je na začátku konstantní a postupem času se zvyšuje. [1, 2]

Se stářím tiskoviny se zvyšuje kyselost papíru a množství absorbovaného bromu, naopak se snižuje odolnost vůči kyselině dusičné, zhoršují se mechanické a optické vlastnosti tiskoviny. Pro studium stáří tiskoviny se používají tyto metody: studium vláken papíru, studium minerálních složek, kyselost papíru, odolnost papíru vůči kyselině dusičné a absorpce bromu do papíru. [3, 4]

#### 2.1.1 Degradační faktory

Faktory, které zapříčiňují degradaci papíru se dělí na vnější a vnitřní. Mezi vnější faktory patří vlhkost a teplota prostředí, světlo, plynné znečištění a prach, biologičtí škůdci nebo nešetrné zacházení. Mezi vnitřní faktory patří kvalita papíru (typ vlákniny, obsah ligninu, atd.) a tiskové barvy.

##### 2.1.1.1 Relativní vlhkost a teplota prostředí

Relativní vlhkost vzduchu udává poměr mezi absolutní vlhkostí (množství vodních par obsažených v 1 m<sup>3</sup>) a vlhkostí vzduchu nasyceného parami za stejné teploty a tlaku. Udává se v procentech. [1]

Při pronikání vlhkosti do struktury papíru se molekuly vody dostávají mezi celulóзовá vlákna ty se oddalují a tím je způsobeno bobtnání nebo změna rozměrů papíru.

Obecně platí, že tiskoviny uložené v prostředí s nižší relativní vlhkostí a nižší teplotou okolí méně degradují. Při dlouhodobé archivaci nebo při přesunu tiskovin je důležité se vyvarovat prudkým výkyvům relativní vlhkosti a teploty. V archivech je to zajištěno pomocí klimatizace, při přesunu tiskovin je třeba zajistit pozvolnou aklimatizaci v delším časovém úseku. [1]

Optimální relativní vlhkost při skladování papíru je 45–60 % a teplota 18–20 °C.

### 2.1.1.2 pH

Kyselost papíru, značená jako pH, je považována za nejdůležitější faktor určující jeho stabilitu při přirozeném nebo urychleném stárnutí. Studie dokázaly, že kyselost papíru urychluje degradaci celulózy prostřednictvím kyselé-katalyzované hydrolýzy. Při nízkých hodnotách pH a po přirozeném stárnutí je papír mnohem křehčí a odbarvuje se, oproti neutrálnímu nebo zásaditému papíru.

Pro úpravu pH papíru se používá ošetření odkyselením, čímž se zvyšuje pH papíru. Odkyselený papír degraduje pomaleji než před úpravou odkyselením. Papír s neutrálním nebo zásaditým pH degradaci zcela nezastaví a mechanismus stárnutí se mění z kyselé-katalyzované hydrolýzy na autooxidaci. [4]

### 2.1.1.3 Světlo

Základními fotometrickými a radiometrickými veličinami jsou světelná energie, zářivá energie, světelný tok, zářivý tok, svítivost, zářivost, osvětlení, intenzita ozáření, jas, zář, osvit a dávka ozáření.

Světlo způsobuje trvalé poškození tiskovin. Nejčastěji dochází k blednutí nebo změně odstínu tiskové barvy a tmavnutí papíru. Čím vyšší je energie záření, tím víc je tiskovina citlivá na světlo a rychleji degraduje.

Tiskoviny lze chránit snižováním intenzity osvětlení, omezením UV a IR záření a omezením doby osvětlení. Pro tiskoviny je doporučováno osvětlení 50 luxů. [1]

### 2.1.1.4 Plynné znečištění a prach

Znečištění ovzduší vzniká lidskou činností. Jedná se o látky plynné, tuhé a kapalné. Plynné znečištění nejčastěji způsobují sloučeniny síry a dusíku, ale také ozon, sloučeniny fluoru, chloru a uhlíku. Míra znečištění ovzduší se uvádí v miligramech na metr krychlový. Koncentrace látek může být také uváděna v ppm (parts per milion), 1 ppm udává jednu objemovou část látky v jednom milionu objemových částí vzduchu. Polétavý prach je tvořen tuhými částicemi o velikosti od  $10^{-4}$   $\mu\text{m}$  do  $10^3$   $\mu\text{m}$ . Částice sedimentují a na povrchu tiskoviny ulpívají nebo se shlukují do větších celků.

Ochranou proti plynnému znečištění či polétavému prachu je použití obalu s účinnými absorbéry, filtrování vzduchu, omezení prašnosti nebo uložení v prostředí s inertní atmosférou. [1]

### 2.1.1.5 Biologičtí škůdci

Napadení tiskoviny biologickými škůdci je důsledkem nevhodného skladování. Proto je třeba skladovací prostory před samotným uložením tiskovin dezinfikovat a deratizovat. Při skladování je důležité dodržovat hygienické podmínky, které oddalují možnou kontaminaci, a předpovídání potencionálních rizik, včasná identifikace a zásah.

Do skupiny mikroorganismů patří bakterie o velikosti okolo 1  $\mu\text{m}$ . Mohou být přenášeny vzduchem, člověkem ale i samotným materiálem. Největší poškození mohou způsobit bakterie rodu *Bacillus*, *Serratia* a *Streptomyces*. Dalším mikroorganismem způsobujícím poškození tiskoviny jsou plísňe, které vytváří na povrchu plísňové porosty. Plísňe se vyskytují při zvýšené relativní vlhkosti vzduchu způsobené mnoha příčinami. Při okem viditelném výskytu plísňe je již poškození intenzivní. Pro včasné zjištění výskytu plísňe se používají stěrové nebo spadové metody nebo měření aeroskopem. Mezi hmyz napadající tiskoviny patří rybenky, pisivky muzejní, larvy červotočů nebo vrtavci, které lze sbírat ručně pinzetou či štětečkem namočeným v lihu, nebo pomocí mucholapek. [1]

### 2.1.2 Důsledky degradace

Stárnutí tiskoviny je složitý proces, na který mají vliv vnitřní i vnější faktory. Ovšem významnou roli při destrukci tiskoviny hrají hlavně vzdušné polutanty. Důsledky degradace jsou hydrolýza, oxidace, sířovací reakce, fotochemická destrukce, termická destrukce a mikrobiologická destrukce.

#### 2.1.2.1 Hydrolýza

Glykosidická vazba je stabilní v neutrálním nebo v mírně alkalickém prostředí. V kyselém prostředí podléhá tato vazba hydrolýze, která způsobuje rozpad chemických vazeb působením vody. Rozpad vazeb má za následek ztrátu mechanických vlastností papíru. [1]

Hydrolýza je katalyzována v kyselém prostředí papíru vodíkovým kationtem. Kyselost papíru může být způsobena mnoha zdroji např. metalovými ionty  $\text{Al}^{3+}$  z kamence použitého při klížení papíru,  $\text{Fe}^{3+}$  z komponentu  $\text{FeSO}_4$  barvy železné žluti, karboxyly vzniklými při oxidačním bělení papíru, atmosférickými polutanty nejčastěji  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  a VOC způsobují oxidaci celulózy a tím vznikají kyselé komponenty, migrací kyselých látek z obalových materiálů nebo kyselými produkty vzniklými pojidáním papíru mikroorganismy. [4]

### 2.1.2.2 Oxidace

Oxidace je reakce, při které je látce odebrán vodíkový atom za působení kyslíku. Oxidovány jsou primární i sekundární hydroxylové skupiny  $\beta$ -D-glukopyranózy, nejčastěji na uhlíku C<sub>6</sub>. Oxidací vznikají ketonové, aldehydové a karboxylové skupiny. Při rozpadu celulózy hydrolyzou vznikají produkty, které zvyšují citlivost na oxidaci. [1]

Čistá celulóza je méně citlivá na oxidaci a degraduje pomaleji než papír obsahující lignin, hemicelulózu a aditiva. Avšak bylo prokázáno, že lignin vykazuje antioxidační účinky a negativně ovlivňuje pouze optické vlastnosti papíru. Ošetření redukčními činidly jako je borohydrid sodný snižuje rychlost oxidace celulózy. Naopak ionty přechodných kovů podporují oxidaci redukcí kyslíku na superoxid nebo produkci reaktivních radikálů. Expozice světlem katalyzuje oxidaci papíru. Část zoxidovaných funkčních skupin je na fragmentech, které jsou těkavé a vypařují se do prostředí. Oxidace celulózy je měřena pomocí mědného čísla, chemiluminescence nebo Russlova efektu. [4]

### 2.1.2.3 Síťovací reakce

Během stárnutí papíru dochází k síťování celulózového řetězce, což má za následek zvýšení pevnosti za mokra, snížení prodloužení za mokra, omezení bobtnání při nasáknutí vody a křehnutí papíru. Mechanismus síťování spočívá v oxidaci a produkci karbonylů na sousedních řetězcích a tvorbě hemiacetalových vazeb mezi nimi, nebo v tvorbě esterových vazeb mezi karboxyly a hydroxyly. Síťovací reakce je katalyzována v kyselém prostředí anebo kovovými ionty s vysokým redoxním potenciálem. Síťování celulózového řetězce může mít za následek zvýšení pevnosti v tahu na začátku tepelného stárnutí. Síťování a rozpad řetězce jsou dva protichůdné procesy, díky kterým se na počátku stárnutí pevnost v tahu zvyšuje do určitého maxima a následně snižuje. [4]

### 2.1.2.4 Fotochemická a termická destrukce

Fotochemická destrukce se dělí na fotolýzu a fotooxidaci. Fotolýza je vyvolána pouze působením světelného záření a fotooxidace je vyvolána světelným zářením a kyslíkem. K přímé fotolýze celulózové vazby je potřeba foton o vlnové délce 300 nm a menší. Celulóza, která obsahuje fotosenzibilizátory, podléhá fotolýze při vlnové délce fotonů 300–400 nm. Fotooxidace je zahájena fotolýzou hydroxylové skupiny kdy vznikají volné radikály, které dále reagují s kyslíkem a uhlovodíkovým zbytkem. Velký vliv na fotooxidaci mají ionty přechodných kovů. [1]

Při termické destrukci dochází ke žloutnutí, křehnutí a ztrátě pevnosti tiskoviny. Rychlost termické destrukce se mění zejména nad 140 °C, a při vyšších teplotách bývá důležitým faktorem pyrolýza. Teploty nad 100 °C nejsou vhodné k použití urychleného stárnutí za vlhka. Čím kratší jsou testy urychleného stárnutí vyžadovány, tím vyšší musí být teplota. Celulózová vlákna odolávají teplotě do 100 °C, při 240 °C nastává zuhelnatění. [4]

### **2.1.2.5 Biologická destrukce**

Biologičtí škůdci se dělí na mikroorganismy, hmyz a hlodavce. Mikroorganismy způsobují největší škody a jsou nejobtížněji likvidovány.

Plísně způsobují rozklad celulózy pomocí enzymového komplexu. Hmyz napadající tiskovinu se živí celulózou. Poškození hmyzem jsou nejčastěji prožrané chodbičky, odpadlé šupinky nebo výletové otvory. Tiskovina může být napadena také hlodavci, kteří mohou tiskovinu okousat, pošlapat nebo pomočit. [1]

## **2.2 Urychlené stárnutí tiskovin**

Protože přirozené stárnutí papíru probíhá pomalu po dobu několika let, lze těžko měřit nebo statisticky vyhodnocovat účinky přirozeného stárnutí tiskoviny. Proto se pro hodnocení stárnutí papíru používají metody urychleného stárnutí, které vystavují papír prostředí mnohem agresivnějším než prostředí s přirozenými podmínkami. Podle Arrheniova zákona se nejčastěji používá k urychlenému stárnutí zvýšená teplota. Vliv suchého nebo vlhkého tepla při určité relativní vlhkosti simuluje přirozené stárnutí během kratší doby. Testy urychleného stárnutí mohou také zkoumat vliv vzdušných polutantů nebo světla. Nejčastěji se vzorky vystavují umělému stárnutí po dobu 30ti dnů. [1, 4]

Studie pro korelaci přirozeného a umělého stárnutí se dělí do tří kategorií: porovnání chemických a mechanických vlastností obou typů stárnutí, Arrheniova studie, založená na kinetice stárnutí papíru při různých teplotách, a porovnání látek, vzniklých během přirozeného a umělého stárnutí. Test z roku 1928 vyhodnotil, při porovnání chemických a mechanických vlastností, že urychlené stárnutí při teplotě 100 °C a po dobu 24 hodin odpovídá 6–8 letům přirozeného stárnutí. [4]

### **2.2.1 Metody urychleného stárnutí**

První metoda urychleného stárnutí byla založena na vlivu suchého tepla. Nutnost simulovat vliv vlhkosti a přirozené stárnutí co nejdříve vedlo k použití vlhkého

tepla. Další zavedené metody urychleného stárnutí vystavují tiskoviny atmosférickým polutantům nebo světlu. Metody použité v experimentu jsou vysvětleny níže. [4]

### **2.2.1.1 Suché teplo při 105 °C (ISO 5630–1: 1991)**

Urychlené stárnutí za sucha je jednodušší a méně citlivé než urychlené stárnutí za vlhka. Při zkoušce se vzorky papíru nechají zahřívat v cirkulující sušárně při teplotě 105 °C po určitou dobu. Mechanické, chemické nebo optické vlastnosti papíru se měří před a po urychleném stárnutí. Pro každou hodnocenou vlastnost se připravují dvě série vzorků, které jsou chráněné před přímým světlem, chemickými výpary a lidským dotykem. Sušárna je s ventilací, regulací teploty na  $105 \pm 2$  °C a měla by být konstruována tak, aby vzorky nebyly vystaveny světlu nebo přímému teplu z vyhřívacích těles. Vzorky v sušárně se nedotýkají sebe ani stěn sušárny. Doba urychleného stárnutí je různá, nejčastěji však 24, 48, 72 nebo 144 hodin. [5]

### **2.2.1.2 Vlhké teplo při 80 °C a 65% relativní vlhkosti (ISO 5630–3: 1996)**

Degradace celulózy velmi závisí na vlhkosti okolí. Aby se co nejdříve simulovalo přirozené stárnutí, je při urychleném stárnutí použita zvýšená relativní vlhkost. Po studiu stárnutí několika druhů papíru při rozdílných podmínkách byla zvolena teplota 80 °C a 65% relativní vlhkost. Mechanické, chemické nebo optické vlastnosti papíru se měří před a po urychleném stárnutí. Připravuje se pět sérií vzorků, které jsou chráněné před přímým světlem, chemickými výpary a lidským dotykem. Nádoby používané pro stárnutí papíru jsou schopné udržet danou teplotu a relativní vlhkost, pomocí klimatizačních skříní s konstantní teplotou. Zkouška se provádí ve tmě a vzorky se do nádoby na stárnutí zavěšují po dobu 24, 48, 72 nebo 144 hodin. [6]

### **2.2.1.3 Působení atmosférických polutantů NO<sub>2</sub> (ISO 5630–6: 2009)**

Při této metodě urychleného stárnutí jsou vzorky papíru vystaveny znečištěnému vzduchu obsahujícímu NO<sub>2</sub>. Příprava vzorků i zkouška se provádí ve tmě. Vzorky jsou v komoře pro stárnutí zavěšeny na horizontálních věšácích. Expozice se provádí po dobu 120 hodin. Suchý vzduch cirkuluje kolem vzorků a má stejnou teplotu a relativní vlhkost jako při přípravě vzorků. Plyn reaguje s papírem a mění jeho fyzikální a optické vlastnosti. Měří se CIE L\*a\*b\* hodnoty, pevnost papíru a optické vlastnosti před a po urychleném stárnutí. [7]

## 2.3 Konzervování a restaurování

Při uchovávání tiskovin v knihovnách a archivech je třeba dbát na jejich ochranu z důvodu degradace papíru a tiskové barvy. Mezi ochranu dokumentů patří preventivní péče, konzervování a restaurování tiskovin. Preventivní péče zahrnuje vhodné klimatické podmínky, ochranu před světlem, atmosférickými polutanty, prachem a biologickými škůdci, dostatečné protipožární a bezpečnostní podmínky nebo ukládání do ochranných obalů.

Konzervování předchází další degradaci tiskoviny, provádí se na ne zcela poškozené tiskovině a zahrnuje převážně dezinfekci a neutralizaci.

Restaurování tiskovin je proces, který zlepšuje mechanické, chemické a estetické vlastnosti již porušených tiskovin. Při restaurování je zasaženo přímo do struktury tiskoviny a tím dochází k porušení historické hodnoty tiskoviny. Restaurování je složitý proces, který je odlišný u jednotlivých druhů tiskovin nebo míry poškození. Součástí restaurování je čištění, doklizení, zpevnění, lepení, opravy, skeletizace, rovnání a lisování. [1]

### 2.3.1 Metody konzervování a restaurování

#### 2.3.1.1 Dezinfekce

V důsledku špatného skladování (vysoká vlhkost a teplota ve skladovacích prostorech) se v tiskovině množí nežádoucí mikroorganismy. Při dezinfekci dochází k odstranění těchto mikroorganismů (bakterií a plísní) z tiskoviny. Dezinfekční přípravky mohou být aplikovány již při výrobě papíru (přímo do papíroviny nebo jako nátěr). Účinná dezinfekce by měla mít dobrou chemickou stabilitu, neměla by být toxická pro člověka a neměla by mít žádné negativní účinky na ošetřenou tiskovinu. [9]

Metod aplikace dezinfekčních prostředků je spousta, např. ponoření tiskoviny do roztoku, nátěr nebo postřik tiskoviny, umístění mezi filtrační papíry nasycené dezinfekčním roztokem nebo expozice parami dezinfekce. Dezinfekční metody se dělí na metody chemické a fyzikální dezinfekce. [1]

#### Chemická dezinfekce

Chemické ošetření tiskovin může být formou aplikace kapalných roztoků (namáčení, nástřik) nebo formou plynné aplikace (ošetření párami). Chemická dezinfekce zanechává v ošetřeném materiálu zbytky, které prodlužují antibakteriální účinek během omezeného

časového období. Většina chemických přípravků se dělí podle jejich mechanismu působení (membránově aktivní nebo elektrofilně aktivní). [9]

Nejužívanějším chemickým prostředkem jsou **alkoholy**. [1] Účinnost alkoholů se zvyšuje s délkou jejich řetězce, a je způsobena koagulací a denaturací proteinů v buňce mikroorganismu. Používají se vodné roztoky alkoholů např. methanolu, ethanolu, propanolu nebo butanolu, které je dobré aplikovat formou páry. [9]

**Alkylační činidla** v kombinaci s buněčnými složkami organismů (karboxylové nebo amino skupiny) způsobují denaturaci bakterií, hub a virů. Nejpoužívanějším činidlem je ethylenoxid díky vysoké účinnosti odstranění hmyzů a mikrobů. Ethylenoxid lze aplikovat při pokojové teplotě a v plynné fázi (páry). Používá se ve směsi s jinými plyny (např. CO<sub>2</sub> nebo dichlorfluormethan). Tyto směsi snižují hořlavost, výbušnost a toxicitu. Dezinfekce se provádí v normálních komorách, vakuových komorách nebo v tlakových komorách, při pokojové teplotě po dobu 3–48 hodin. Po ošetření je třeba proudem vzduchu odstranit zbytky ethylenoxidu, protože jeho sloučeniny jsou vysoce toxické. [9, 10]

Dalším používaným alkylačním činidlem je formaldehyd, který je elektrofilně aktivní. Jeho aplikace na ošetřovaný materiál je také ve formě plynu (páry). Formaldehyd má omezené účinky, kvůli jeho omezené penetraci a toxicitě. [9]

Samotný fenol se nepoužívá, kvůli jeho nízké účinnosti a negativním vedlejším účinkům. [1] **Deriváty fenolu** jsou membránově aktivní. Dichlorfen (Preventol GD) je slabá kyselina účinná proti kvasinkám a vláknitým plísním. Dichlorfen je špatně rozpustný ve vodě, proto se používal rozpuštěný v organických rozpouštědlech nebo v pevném stavu. Thymol je také špatně rozpustný ve vodě a aplikoval se pomocí sublimace. Pentachlorfenol je slabá kyselina a považuje se za širokospektrální fungicid. Výše jmenované deriváty fenolu (Dichlorfen, Thymol a pentachlorfenol) jsou dráždivé, toxické a karcinogenní, proto jsou v současné době zakázané. Používaným derivátem fenolu je ortho-fenylfenol, který má široké spektrum účinku (bakterie, kvasinky a plísně) a vykazuje antibakteriální účinek i při nízké koncentraci. Není tak toxický jako předešlé fenoly, ale je třeba s ním zacházet opatrně. [9]

Dalšími metodami chemické dezinfekce jsou amoniové soli (Ajatin a Septonex), sloučeniny boru (nízký účinek), fotokatalyzátory (oxid titaničitý), soli a estery kyselin nebo éterické oleje. [1, 10]

## Fyzikální dezinfekce

Fyzikální metody dezinfekce nevyžadují aplikaci chemických sloučenin. Tyto prostředky dezinfekce působí na materiál zvýšenou intenzitou fyzikálního činitele. Fyzikální dezinfekce nezanechává v ošetřeném materiálu žádné zbytky, tudíž nemá dlouhodobý antibakteriální účinek. [1, 9]

Voda je jeden z faktorů způsobující růst hub. **Dehydratace** spočívá ve snížení nebo úplném odstranění vody z materiálu. Dehydratace se provádí v sušícím zařízení nebo prokládáním vlhkého materiálu mezi suché a savé materiály, které vodu absorbují. Při rychlém sušení se zvýší účinek dehydratace, naopak pozvolné sušení je šetrnější k ošetřovanému materiálu (menší rozměrové změny papíru).

**Gama záření** je elektromagnetické záření s nejvyšší energií a nejkratší vlnovou délkou. Zdrojem gama záření je kobalt ( $^{60}\text{Co}$ ). Toto záření je schopné generovat radikály, které jsou schopny štěpit vazby a tím ničit buněčné DNA. Smrtelná dávka ozáření pro všechny druhy hub je 18 kGy. Tento druh fyzikální dezinfekce nezanechává žádné toxické zbytky, ale má degradační účinky na papír, které se stářím prohlubují. [9, 10]

**Vysokofrekvenční proud** byl původně používán jen pro sušení dokumentů. Poté bylo zjištěno, že tento způsob sušení ničí spóry hub. Ošetření probíhá mezi dvěma deskami kondenzátoru, mezi kterými prochází proud 1,5–1,6 A při teplotě 90–100 °C po dobu 12–15 minut. Touto metodou nelze ošetřovat dokumenty s reliéfem (kvůli tlaku desek kondenzátoru a zvýšené teplotě), také by tiskovina měla být zbavená veškerého prachu a nečistot kvůli možnému vznícení.

**Ultrafialové záření** (UV záření) je elektromagnetické záření o vlnové délce 100–400 nm. Pro účely dezinfekce se UV záření používá o vlnové délce 260 nm, které způsobuje poškození DNA. Toto záření vzhledem k nižší energii nemá dostatečnou penetraci do ošetřeného materiálu.

Teplota značně ovlivňuje rychlost růstu mikroorganismů. Každý druh mikroorganismu má svoji vlastní optimální teplotu pro růst, ale i minimální a maximální teplotu, při které je schopen přežít. Obecně houby přežívají při teplotách 7–30 °C. Pro dezinfekci tiskovin je možno použít metody **teplotních extrémů**. Jeden ze způsobů je chlazení, kdy se růst mikroorganismů pouze zpomalí nebo zastaví. Účinější je metoda zmrazování, při které mohou být mikroorganismy zahubeny. Při zmrazování je třeba dávat pozor, kvůli vodě obsažené v materiálu, která by ho po zmrazení mohla poškodit. Naopak při vystavení škůdců teplotám kolem 55–60 °C po dobu 1 hodiny je lze také zahubit. Při dezinfekci se používá teplota i nad 100 °C. [9, 10]

### 2.3.1.2 Čištění

Při čištění se konzervátor snaží co nejvíce přiblížit původnímu vzhledu tiskoviny. Pomocí čištění tiskovin se zastavují degradační procesy způsobené nečistotami. Mezi nečistoty nejčastěji patří prach. Prach je směs solí, sazí a mastnot vzniklých nedokonalým spalování paliv a sloučenin kovů. V prachu se mohou vyskytovat i spory plísní, které mají vynikající podmínky pro růst a napadení papíru. Další nečistoty potřebné odstranit jsou skvrny způsobené lidskou činností nebo jiným organismem. Patří mezi ně mastné tmavé

skvrny na okrajích listů knihy, které silně ulpívají, zbytky hmyzích exkrementů, vosků, mastnot a rozlitých nápojů.

Metody čištění se dělí na mechanické čištění, čištění pomocí vodných systémů, čištění pomocí organických rozpouštědel a čištění na principu chemické reakce. [1]

Pomocí **mechanického čištění** se odstraňují hrubé nečistoty, prach a plísňové povrchy. Tyto nečistoty ulpívají pouze na povrchu papíru a pro jejich odstranění stačí mechanická síla. Používají se různé štětce, vysavače s kartáčovými nástavci, pryžové kotouče (pro odstranění jemného prachu), plastické gumy, čisticí prášky nebo ostrý skalpel. Při odstranění plísňových povlaků je vhodné pracovat v digestoři nebo s odsáváním na pracovním stole.

**Čištění pomocí vodných systémů** je značně složitější proces a vyžaduje odpovědný přístup. Voda fyzikálně-chemickým způsobem reaguje s nečistotami ale i ošetřeným dokumentem. Čištění se řídí typem nečistoty, stupněm poškození a rozpustností barviv. V případě rozpustnosti některé složky tiskoviny je třeba tuto složku fixovat. Při čištění se reguluje teplota vody na 30–40 °C podle potřeby až na 60 °C. Během čištění je nutný průběžný dohled. Pro zvýšení účinnosti se používají povrchově aktivní látky, nebo míchání lázně s opatrným otíráním jemným štětcem.

**Čištěním pomocí organických rozpouštědel** se odstraňují nečistoty organického původu (tuky, vosky, staré laky). Před čištěním je třeba vyzkoušet možnou rozpustnost tiskových barev. Aplikace se provádí pouze lokálně na znečištěné místo. Pro běžné čištění se používá ethanol. Mastné skvrny nebo zbytky vosků se čistí tampónováním destilovaným benzínem, toluenem nebo petroléterem. Rozpíjením skvrny se dá zabránit aplikací kaše (rozpouštědlo a oxid hořečnatý). K odstranění skvrn od propisovacích tužek, inkoustů nebo razítek se používá aceton, ethylacetát, toluen nebo dimethylformamid. Během práce je třeba dodržovat bezpečnostní předpisy.

**Čištění na principu chemické reakce** se provádí v případě, že předešlé metody nebyly účinné. Je třeba nalézt vhodné činidlo, které odstraní nečistoty ale neuškodí dokumentu. Nejčastějším způsobem je bělení, kterým se odstraňují stopy rzi pomocí kyseliny šťavelové. Zbytky lepidel a klíždidel (škrob, kliš, želatina) se čistí enzymy. Použité enzymy se liší dle typu skvrny.

Čištění lze provádět kombinací předešlých metod a musí ho provádět odborník, který důkladně analyzuje nečistoty a následně určí postup čištění. [1]

### 2.3.1.3 Neutralizace (odkyselení)

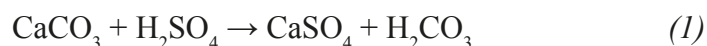
Kyselost papíru je vnitřní faktor, který ovlivňuje rychlost stárnutí tiskoviny. Nízké pH způsobuje kyselé katalyzovanou hydrolýzu celulózy a výrazně přispívá degradaci papíru. Nejdůležitější chemickou stabilizací papíru je odkyselení neboli neutralizace.

Odkyselení neutralizuje nízké pH papíru a vytváří v něm alkalickou rezervu potřebnou k neutralizaci budoucí kyselosti. [2]

Při konzervaci papíru se používají tři systémy odkyselení: vodní, bezvodé nebo suché. Roztok vodného odkyselení obsahuje malé množství sloučenin alkalických zemin. Voda v tomto případě není jen nosič alkalických sloučenin, ale také extrahuje produkty degradace a kyselosti z papíru. Tato metoda ošetření se používá pouze u jednotlivých listů papíru. Bezvodé odkyselení má mnohem kratší čas sušení. Složení bezvodého roztoku je methoxid hořečnatý v methanolu, ethanolu nebo tetrafluorethanu. Suché odkyselení spočívá ve vystavení tiskoviny proudu vzduchu, který obsahuje částice oxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého. Ošetření neutralizací se dále dělí na metody individuálního odkyselení a hromadného odkyselení. [8, 11]

### Individuální neutralizace

Při neutralizaci papíru je třeba převést kyseliny na stálé neutrální soli bez negativního účinku na papír nebo na člověka. Především se používají uhličitany kovů alkalických zemin (uhličitan vápenatý a hořečnatý). Tyto uhličitany jsou stabilní, výrazně neovlivňují papír a v reakci s kyselinou vytváří soli. Účinky těchto látek na kyseliny jsou uvedeny v rovnici (1):

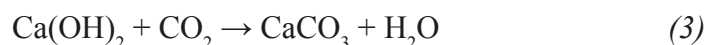


Kyselina uhličitá se dále rozkládá na oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ) a vodu ( $\text{H}_2\text{O}$ ), které dále unikají do atmosféry. Před ošetřením je třeba provést zkoušku odolnosti barviv k neutralizačnímu činidlu. Ošetření se provádí namáčením jednotlivých listů, u svázaných bloků nánosem pomocí štětce nebo postřikem pomocí rozprašovače.

**Hydroxidy vápníku a barya** jsou nejstarším neutralizačním činidlem. Hydroxidy reagují s kyselinami dle rovnice (2):



Hydroxid barnatý lze použít i v bezvodém roztoku s methanolem. Alkalická rezerva se tvoří reakcí uhličitanu s oxidem uhličitým ( $\text{CO}_2$ ) dle rovnice (3):



Tato reakce byla urychlena namočením v lázni hydrogenuhličitanu vápenatého ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ). Kvůli vysoké alkalitě hydroxidů je jejich použití omezené (poškozují papír i barviva).

**Hydrogenuhlčitaný vápníku a hořčíku** jsou nejrozšířenější neutralizační činidlo. Hydrogenuhlčitan vápenatý ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) má nízkou rozpustnost ve vodě, a proto vykazuje nižší alkalickou rezervu. Vodný roztok uhličitany vápenatého odstraní pouze aktuální kyselost papíru. Hydrogenuhlčitan hořečnatý ( $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ) má rozpustnost vyšší a tím i vykazuje vyšší alkalickou rezervu.

**MMMK** (methoxymagnesiummethylkarbonát) má vysokou odolnost vůči vodě. K neutralizaci se používá 1–2% roztok MMMK, který zanechá dostatečnou alkalickou rezervu. Ošetření se provádí ponořením, nátěrem nebo postřikem. Hodnota pH papíru po ošetření se pohybuje v rozmezí 8–9.

**Octany vápníku, hořčíku a barya** jsou velmi rozpustné soli (i ve směsi ethanol–voda). Mechanismus účinku těchto látek je podobný jako u uhličitánů. Po ošetření neutralizací následuje lázeň s uhličitany amonným, který neutralizuje vzniklou kyselinu octovou. Barnaté soli jsou jedovaté, proto se pro účely neutralizace nepoužívají.

Další metodou individuální neutralizace jsou **páry amoniaku**, po jejichž expozici se hodnota pH zvýší, ale rychle se vrací na původní hodnotu (vlivem těkavosti amoniaku). Místo par amoniaku se studie zaměřily na jeho příbuzné látky: organické aminy, které mají nižší těkavost. Tento způsob neutralizace se již nepoužívá, protože tyto látky jsou částečně těkavé a aminy mají negativní vliv na papír a lidské zdraví.

V minulosti se používaly pro neutralizaci papíru **soda** (uhlčitan sodný) nebo **borax** (tetraboritan sodný), které byly zavrhnuty, kvůli negativním vlivům na papír a barviva. [1]

## Hromadná neutralizace

Ošetření velkého množství materiálu se provádí na neutralizačních linkách. Nejčastěji tyto linky pracují na bázi bezvodé neutralizace, kde nosičem neutralizačních činidel je těkavé rozpouštědlo. V současné době je jen několik technologií hromadného ošetření, které musí splňovat náročné požadavky ošetření (přínos dostatečné alkalické rezervy, činidla nesmí poškozovat papír ani tiskové barvy a musí být ekologicky nezávadná).

Při metodě **Wei T'o** se používá jako alkalické činidlo roztok MMMK. Tiskovina se musí před ošetřením sušit v sušárně, poté je zaplavena neutralizačním roztokem po dobu 20 minut. Po ošetření se přebytek roztoku odčerpává a jeho zbytky jsou odvětrány. Ošetřená tiskovina se nechává kondicionovat. [1]

Proces **Lithco (FMC)** je obdobný jako We T'o. Neutralizační činidlo je magnesiumbutylglykolát (MBG). Před ošetřením je papír vysušen a poté je zaplaven reakčním roztokem po dobu 10 minut. Po odčerpání roztoku a propláchnutí je papír sušen teplem. [1, 11]

**Akzo (DEZ)** používá k neutralizaci plynné činidlo. Činidlem této neutralizace je diethylzinek (DEZ). Po ošetření vzniká alkalická rezerva ve formě 1–3% oxidu zinečnatého.

Papír je vysušen ve vakuové komoře, poté je do komory zaveden dusík (snížení vlhkosti papíru) a následně DEZ (ve vakuu při teplotě -20 až -30 °C). Proces sušení trvá 12–32 hodin a ošetření trvá přibližně 16 hodin. Zbytky DEZ jsou zlikvidovány, komora je odvětrána a ošetřený papír se nechá regenerovat. Kvůli nebezpečným vlastnostem DEZ (jedovatost a těkavost) se tato technologie již nepoužívá. [1, 11]

**Bookkeeper®** používá pro neutralizaci disperzi mikročástic oxidu hořečnatého (MgO) v n-propanolu nebo v perfluorheptanu. Velikost mikročástic je menší než 1 µm, což umožňuje snazší penetraci částic do papíru. Celý proces odkyselení je uzavřený a neznečišťuje životní prostředí. Před neutralizací je třeba materiál protřídit (selekce křehkého materiálu, který by mohl být mechanicky poškozen). Knihy se upínají vějířovitě do speciálních stojanů ve vertikální nebo horizontální komoře. Prostor je evakuován a zaplaven neutralizačním roztokem. Po dobu 5–20 minut je se stojany pohybováno, aby se roztok dostal až ke hřbetu knihy. Po ošetření je nosná kapalina odpařena a ošetřený materiál je vysušen. Roztok Bookkeeper® lze použít i pro individuální ošetření pomocí spreje. [1, 11, 12]

**CSC Booksaver®** je metoda bezvodé neutralizace. Tato technologie používá roztok propylátu uhličitanu hořečnatého rozpuštěného v n-propanolu a heptafluorpropanu (HFC 227). HFC 227 je bez zápachu, není toxický ani hořlavý. Před ošetřením je třeba materiál rozřídit, protože není vhodné ošetřovat křehký nebo biologicky napadený papír. Předsušení se provádí pouze u křehkého papíru maximálně při teplotě 50 °C. Tiskovina je během neutralizace umístěna na roštích a po ošetření je činidlo odčerpáno a recyklováno. Roztok této technologie je dostupný i ve spreji, určeném i pro individuální neutralizaci. [8, 11, 12]

#### 2.3.1.4 Doklizení a zpevnění

Při konzervování dochází k vyplavení klížidel, která je třeba do papíru doplnit. Během doklizení papíru dochází ke zpevnění, zatažení vláken do hmoty a k uzavření povrchové vrstvy. Snahou je zlepšit mechanické vlastnosti v celém objemu papíru. Používají se přírodní klížidla i syntetické makromolekulární látky. Zpevňující látky jsou podobné lepidlům. Používají se zředěné roztoky kvůli lepší penetraci do papíru. Rozpouštědlo se vybírá dle stavu tiskoviny. Čím více je tiskovina degradovaná, tím menší je obsah vody v roztoku.

Doklizení lze aplikovat různými metodami. U ne příliš poškozených dokumentů lze ponořit tiskovinu do lázně roztoku nebo ji natřít roztokem pomocí štětce. Postřik roztokem se používá u degradovaných tiskovin.

Mezi přírodní klížidla patří kliš, který je bílkovinné povahy. V dnešní době se používá kvalitní želatina, ušlechtilé typy klišů (pergamenový) nebo étery celulózy. Mezi

syntetické klíživky patří Reginal na bázi polyvinylbutyralu, který má i zpevňující účinky na papír. [1]

### 2.3.1.5 Lepení, opravy, doplňky a další

Základem při ošetření poškozených dokumentů je **lepení** papíru i s jinými pomocnými materiály. Výběr lepidla se řídí neškodností pro papír, doprovodné látky a člověka. Papír musí být dobře očištěn, aby došlo k dostatečnému smáčení povrchu papíru lepidlem.

Mezi přírodní lepidla patří želatina a kliš. Připravují se rozkladem živočišné bílkoviny kolagenu. Podle druhu suroviny dostává kliš vlastnosti a název (kostní kliš, kožní kliš, pergamenový kliš nebo rybí kliš). Pružnost a vláčnost lze zvýšit přidáním změkčujících látek (glycerin, med). Koncentrace kvalitní želatiny nebo klišu je okolo 20 %. Škrob (polysacharid) se získává z hlíz a semen rostlin. Existuje několik druhů škrobu: pšeničný, rýžový, bramborový. Při použití škrobu pro restaurování se musí dodržovat přísné podmínky skladování ošetřených tiskovin. Nejpoužívanějším přírodním lepidlem jsou deriváty celulózy (étery a estery celulózy). Tato lepidla jsou mikrobiálně odolná a rozpustná v organických rozpouštědlech. Filmy po zaschnutí jsou bezbarvé, pevné, pružné a jsou zdravotně nezávadné. Vyrábí se mnoho druhů celulózových lepidel, např. methylcelulóza (MC), karboxymethylcelulóza (CMC), hydroxyethylcelulóza (HEC) nebo hydroxypropylcelulóza (HPC).

Velký význam mají lepidla na bázi vodné disperze syntetických polymerů. Obsah sušiny v disperzi je kolem 50 %. Disperze jsou zdravotně nezávadné a neposkytují podmínky pro růst mikroorganismů. Nejsou rozpustné, pouze botnají a proto je nelze zcela odstranit z papíru. Mezi disperze syntetických polymerů patří polyvinylacetátové (PVAC) disperze nebo polyakrylátové disperze.

U mechanicky poškozených tiskovin (trhliny a praskliny) je nutné zastavit jejich rozšiřování a **opravit** je. Do místa trhliny se vetře husté lepidlo (na obě části trhliny), které se nechá zaschnout. Pokud je trhlina kolmá k listu papíru je třeba k lepidlu přidat papírovou vlákninu. Často se postup doplňuje podlepením papírem. Podlep je umístěn na straně bez textu a volí se dle druhu opravované tiskoviny. Schnutí se provádí při lokálním zatížení.

**Doplňování** chybějících míst se provádí pomocí papírových záplat. Volba papíru se řídí dle originálu. Používají se ruční a strojní papíry nebo japonské papíry. Další možností doplňování je dolévání papíroviny. Princip je v nánosu vodné suspenze papírových vláken na chybějící místa. Papírovinu lze dolévat ručně nebo strojově. Dolévání papíru má velice dobré výsledky, avšak spojení nového a starého papíru je omezené. Metody lze kombinovat (dolévání s podlepením).

Mezi další metody restaurování patří **skeletizace**, která se používá u příliš poškozených tiskovin, se kterými nelze manipulovat. Skeletizace je vytvoření nové nosné kostry (podložka vysokých mechanických kvalit). Jako podložku lze použít japonský papír nebo síťenky. U silně poškozených tiskovin lze použít oboustranou skeletizaci. Jiným druhem skeletizace je **laminace**.

Metoda **štěpení** papír rozdělí podélně na dvě poloviny a po opravě na jejich vnitřních stranách se opět spojí. Při této opravě nedochází ke změně vzhledu tiskoviny. Velkoformátové památky lze restaurovat (opravy trhlin, doplňování nebo skeletizace) pomocí **podlepování**. V konečné fázi restaurování lze archy **rovnat a lisovat**. [1]

### 2.3.2 Vliv konzervování na papír

Mezi základní konzervační postupy patří dezinfekce a neutralizace (odkyselení). I přesto, že tyto způsoby ošetření mají celkově dobrý vliv na papír a jeho stabilitu během dalšího stárnutí, mohou tyto metody ošetření způsobovat nežádoucí vizuální účinky.

Nejčastěji se při chemické dezinfekci používá ethylenoxid (EtO), který způsobuje zhoršení mechanických vlastností papíru (odolnost v ohybu), snížení stupně polymerizace a žloutnutí papíru. Literatura uvádí i mírný pokles pH. Formaldehyd má nežádoucí účinky na celulózu, a tím papír ztrácí flexibilitu. Dichlorfenol způsobuje degradaci papíru a žloutnutí. Thymol snižuje odolnost vůči mechanickému namáhání. Chemické vlastnosti papíru Thymol neovlivňuje a nezpůsobuje žloutnutí. Orthofenylfenol (OPP) způsobuje mírné barevné změny na papíře. Pentachlorfenol degraduje dřevo a papír.

Mezi fyzikální metody dezinfekce patří účinek gama záření, které způsobuje degradaci celulózy především u papírů s vysokým obsahem celulózy. Gama záření snižuje stupeň polymerizace, způsobuje významné žloutnutí a po umělém stárnutí snižuje odolnost v ohybu. Některé houby vlivem záření zabarvují papír. Po ošetření vysokofrekvenčním proudem se sníží odolnost papíru vůči roztržení. UV záření způsobuje oxidaci celulózy a vede ke žloutnutí a křehnutí papíru. Ošetření zmrazováním zvyšuje pórovitost a absorpční kapacitu papíru, způsobuje změnu mechanických vlastností a rozměrové změny. Vysoký obsah vlhkosti v papíru při rozmrazování může způsobit odbarvení potisku. Tyto změny jsou způsobeny pomalým rozmrazováním, které lze nahradit metodou lyofilizace. Při lyofilizaci se zmražená voda odpařuje sublimací a tím nezůstává v papíře. Tato metoda je pro potiskovaný materiál a tiskové barvy šetrnější. [9]

Ošetření neutralizací může způsobovat deformaci materiálu, ztrátu pevnosti papíru, snížení odolnosti vůči ohybu, žloutnutí nebo u natíraných papírů jejich slepování na sebe. Hydroxid vápenatý ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) degraduje papír mnohem pomaleji (menší mechanické a barevné změny v papíru) než hydrogenuhličitan hořečnatý ( $\text{Mg(HCO}_3$ )). [11, 13, 14]

Při porovnání vodního a bezvodého systému ošetření má menší degradační účinky na celulózu vodní ošetření. Přesto má větší vliv na tiskovou barvu než neutralizace bezvodá. [15]

### **2.3.3 Vliv konzervování na tiskovou barvu**

Mezi základní konzervační postupy patří dezinfekce a neutralizace (odkyselení). I přesto, že tyto způsoby ošetření mají celkově dobrý vliv na tiskovinu a její stabilitu během dalšího stárnutí, mohou tyto metody ošetření způsobovat nežádoucí vizuální účinky.

Při ošetření chemickou dezinfekcí alkoholy může dojít ke ztrátě lesku nebo k rozpuštění tiskové barvy. [16] Při použití butanolu se 4 % vody hrozí botnání až úplné rozpuštění tiskové barvy. Oxidační činidla se již pro dezinfekci nepoužívají, protože mají negativní vliv na papír i tiskovou barvu. Formaldehyd způsobuje a zvyšuje korozi železa v železo-galových inkoustech. Thymol degraduje pojiva i barviva, což působí změny v odstínu nebo odbarvení tiskových barev. Orthofenylfenol (OPP) způsobuje mírné barevné změny a pentachlorfenol napadá kovy a pigmenty. Působení gama záření při dezinfekci má minimální vliv na pigmenty v barvě. [1, 9]

Před ošetřením neutralizací je nutné provádět zkoušku odolnosti barviv vůči činidlům. Pokud se během zkoušky projeví změna pH a dochází ke změně odstínu tiskové barvy, je třeba vyměnit roztok, který nepoškozuje inkoust, nebo provést fixaci barevné vrstvy. Ošetření metodou MMMK může rozpouštět některá barviva, lepidla a pojiva vlivem působení methanolu. Před ošetřením hromadnou metodou Booksaver® je nutné materiál třídit, protože některé druhy nových inkoustů a razítek jsou rozpustné v polárních rozpouštědlech. [1, 12]

## **3. Experimentální část**

### **3.1 Experimentální materiál**

#### **3.1.1 Papír**

##### **3.1.1.1 Dřevitý papír**

Dřevitý tiskový papír o plošné hmotnosti 58 g.m<sup>-2</sup> obsahující dřevovinu, buničinu a plniva (pravděpodobně kaolin), pH je 4,6. [17]

##### **3.1.1.2 Ruční papír**

Ruční tiskový papír dodaný Ruční papírnou Velké Losiny, a.s. o plošné hmotnosti 120 g.m<sup>-2</sup>, pH je 7,9. Papír obsahuje 60 % bavlny a 40 % lnu, byl klížen 2% roztokem technické želatiny sražené 0,08% roztokem dodekahydratu síranu draselno-hlinitého (kamenec hlinitý). [17]

#### **3.1.2 Tiskařská čern**

Pro experiment byly použity dva druhy tiskařských černí. Tiskařská čern složená ze 40 hm. % kostní černě (Beinschwarz 47100) a z 60 hm. % předpolymerovaného lněného oleje (dále jen kostní čern) a tiskařská čern složená ze 20 hm. % lampových sazí (Flammruß: Lampenschwarz 47250) a z 80 hm. % předpolymerovaného lněného oleje (dále jen lampové saze). Tyto černé pigmenty byly dodány firmou Kremer Pigmente, GmbH. & Co. KG.

Předpolymerovaný lněný olej je polymerovaný za nepřístupu vzduchu pod inertním plynem (dusíkem). Tyto oleje rychleji zasychají a méně žloutnou. Olej neobsahuje žádné těkavé organické látky a je to viskózní hnědá kapalina. Předpolymerovaný lněný olej dodala firma UMTON barvy. [17]

#### **3.1.3 Vzorky**

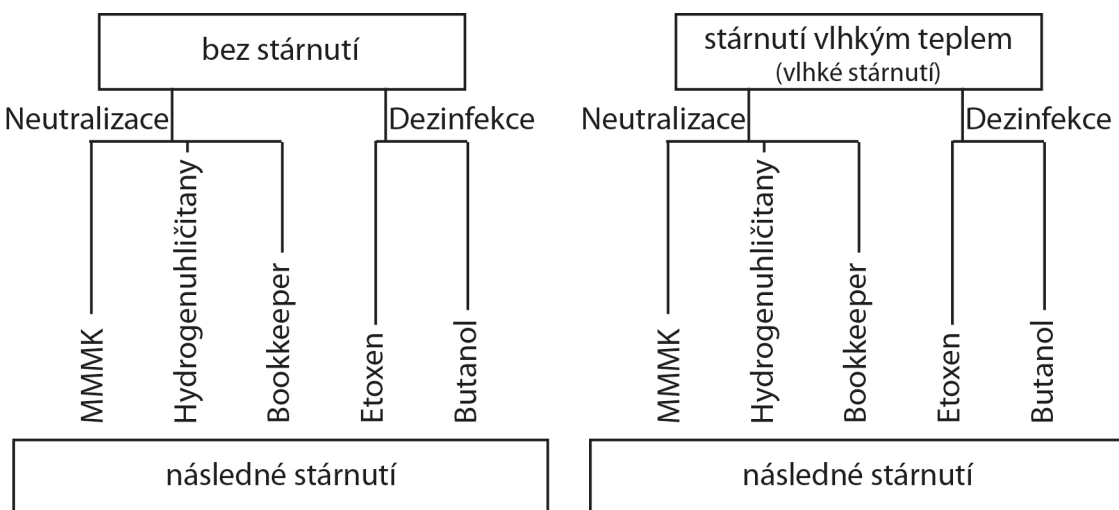
Práce byla řešena v rámci projektu VEPA (Věda pro papírové artefakty) a navázala na předchozí bakalářské práce [17, 18] a diplomovou práci [19] řešené v rámci tohoto projektu. V rámci bakalářských prací byly vzorky papíru potištěny na nátiskovém stroji IGT C1. Tiskový válec byl gumový o šířce 3,5 cm a obvodu 21 cm. Přítlačná síla byla 400 N.

Rozvalování tiskové barvy probíhalo 1 min a nanášení na gumový váleček 30 s. Množství přenesené tiskové barvy bylo v rozmezí 0,064–0,073 g. Vzorky papíru byly potištěny dvěma typy tiskařské černi (kostní černí a lampovými sazemi) a předpolymerovaným lněným olejem.

Vzorky schnuly na vzduchu při laboratorní teplotě po dobu 4 dnů. Poté byly vzorky uloženy do obálek z neutrálního papíru v klimatizované místnosti při 23 °C a 50% vlhkosti vzduchu. [17]

Následně byla část vzorků vystavena různým metodám urychleného stárnutí, kap. 3.2. V rámci diplomové práce [19] bylo provedeno ošetření vzorků bez stárnutí i po urychleném stárnutí různými neutralizačními a dezinfekčními metodami (kap. 3.3 a 3.4). V rámci této práce byly ošetřené vzorky vystaveny dalšímu urychlenému stárnutí.

Na obr. 1 je schéma vzorků, které byly v této práci vyhodnocovány. Hodnotily se vzorky bez stárnutí, stárnuté vlhkým teplem (vlhké stárnutí) ošetřené neutralizací a dezinfekcí a vzorky následně stárnuté.



Obr. 1 Schéma vyhodnocovaných vzorků

### 3.2 Mechanismy urychleného stárnutí

V první fázi byly vzorky prodobeny třem typům urychleného stárnutí: vlivem vlhkého tepla (vlhké stárnutí) při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti v klimatizační komoře Sanyo Gallenkamp PLC po dobu 60ti dnů; vlivem suchého tepla při teplotě 105 °C v komoře Sanyo Gallenkamp OMT OVEN po dobu 24 dnů; a stárnutí vlivem atmosférických polutantů NO<sub>2</sub> o koncentraci 22 ppm, teplotě 23 °C a 50% relativní vlhkosti v klimatizační komoře CTS GmbH, C +10/600-SG po dobu 15ti dnů.

Po urychleném stárnutí byly vzorky ošetřeny neutralizací a dezinfekcí, a poté opět podrobena urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti v klimatizační komoře Sanyo Gallenkamp PLC po dobu 30ti dnů.

### **3.3 Neutralizace**

Neutralizace (odkyselení) se prováděla v Národním archivu České republiky v Praze za odborné asistence zkušených pracovníků. Byl použit běžný postup neutralizací. Ošetřené vzorky byly uloženy do obálek z chemicky neutrálního papíru. [19]

#### **3.3.1 Ošetření MMMK**

Vzorky byly namáčeny v 0,8% roztoku MMMK v metanolu po dobu 1 minuty. Vzorky se sušily při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny. Z bezpečnostního hlediska byla nutná práce s ochrannými pomůckami v digestoři.

#### **3.3.2 Ošetření vodním roztokem hydrogenuhličitanů**

Vzorky byly namáčeny do vodní lázně obohacené o hydrogenuhličitan vápenatý a hydrogenuhličitan hořečnatý. Proces namáčení trval 20 minut a sušení probíhalo v sušícím regálu, kde byly vzorky zavěšeny po dobu 2 dnů při laboratorní teplotě.

Vodní lázeň je připravena obohacováním kationty Ca a Mg demineralizované vody v zařízení Herco. Přísně se sleduje vodivost ( $2,5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) a pH výsledného roztoku (6,8).

#### **3.3.3 Ošetření systémem Bookkeeper**

Vzorky byly ošetřeny pomocí krátkého nástřiku roztoku na nepotištěnou stranu v digestoři. Pro zamezení sedimentace částic MgO je třeba suspenzi MgO v perfluorheptanu míchat. Sušení probíhalo při laboratorní teplotě během pár minut.

### **3.4 Dezinfekce**

Dezinfekce se prováděla v Národním archivu České republiky v Praze za odborné asistence zkušených pracovníků. Byl použit běžný postup dezinfekcí. Ošetřené vzorky byly uloženy do obálek z chemicky neutrálního papíru. [19]

### **3.4.1 Ošetření etoxenem**

Vzorky umístěné v porézním obalu a ve speciálním kontejneru byly ponechány po dobu 16ti hodin v komoře. Do komory se nejdřív zavedla vodní pára. Po dosažení 80% relativní vlhkosti byl do komory zaveden etoxen při tlaku 160 kPa a teplotě 30 °C.

### **3.4.2 Ošetření parami butanolu**

Vzorky byly umístěny v dezinfekční komoře na roštu. Pod rošt do speciální misky se nalil 96% vodní roztok butanolu. Ošetření probíhalo při teplotě 25 °C a 80% vlhkosti po dobu 48 hodin.

## **3.5 Experimentální metody měření**

Pro analýzu vzorků byly použity metody UV-VIS spektrofotometrie, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), skenovací elektronové mikroskopie a měření pH povrchu.

### **3.5.1 UV-VIS spektrofotometrie**

Byl použit spektrofotometr Gretag SpectroEye s nastavením 2° pozorovatele a zdrojem D50. Měřila se remisní spektra v oblasti 380–730 nm. Každý vzorek byl proměřen desetkrát a byl vypočítán aritmetický průměr. Směrodatná odchylka se pohybovala v rozmezí 0,0002–0,0050.

### **3.5.2 Infračervená spektroskopie**

Pro měření vzorků infračervenou spektroskopií byl použit FTIR spektroskop Nicolet 380 pomocí metody zeslabené totální reflexe (ATR). Tato metoda využívá vícenásobného vnitřního zeslabeného odrazu IČ paprsků speciálním krystalem. Nejčastěji se používá krystal zhotovený z Ge, ZnSe nebo diamantový krystal. Při měření v rámci této práce byl použit krystal ZnSe. Měření bylo v rozsahu 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  a výsledné spektrum je průměr z 64 měření.

### **3.5.3 Elektronová mikroskopie**

Analýza probíhala na skenovacím elektronovém mikroskopu Mira3 LMU (tescan). Elektronová mikroskopie je nedestruktivní metoda studia struktur pevných látek využívající interakce urychleného svazku elektronů s objektem. Elektronovou mikroskopií lze studovat topografii, morfologii ale i složení vzorku. Tvorba obrazu u skenovací elektronové mikroskopie (SEM) je prováděna pomocí odražených nebo sekundárních elektronů.

### **3.5.4 Měření pH**

Pro měření povrchového pH byl použit pH metr pH 5+ s teplotní sondou a elektroda pro měření povrchu BlueLine 27. Před měřením se na povrch aplikovala kapka o objemu 0,5 ml destilované vody. Ihned po aplikaci kapky se přiložila měřící elektroda a začalo se měřit. Měření probíhalo přibližně 2–4 minuty do ustálení pH hodnoty (pokud se během 1 minuty nezměnila hodnota pH o 0,2, byla hodnota odečtena). Každý vzorek byl proměřen třikrát a byl vypočítán aritmetický průměr. Směrodatná odchylka se pohybovala v rozmezí 0,00–0,61. [20]

## 3.6 Experimentální výsledky a diskuze

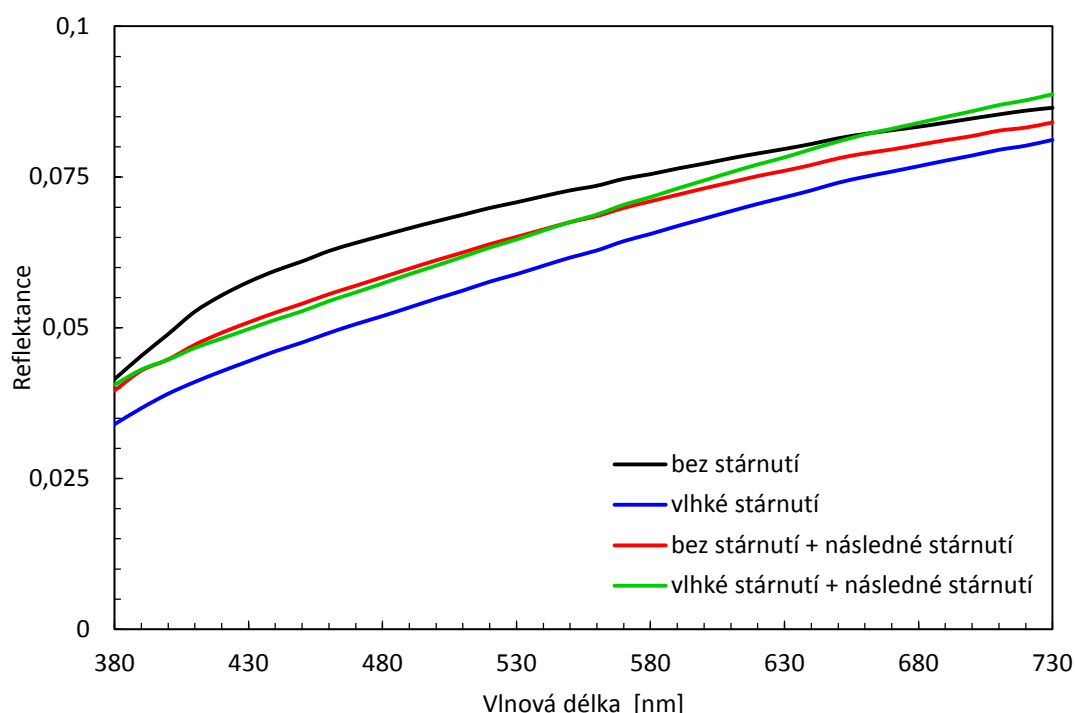
### 3.6.1 Remisní spektra

Byl použit spektrofotometr Gretag SpectroEye s nastavením  $2^\circ$  pozorovatele a zdrojem D50. Měřila se emisní spektra v oblasti 380–730 nm. Každý vzorek byl proměřen desetkrát a byl vypočítán aritmetický průměr. Směrodatná odchylka se pohybovala v rozmezí 0,0002–0,0050.

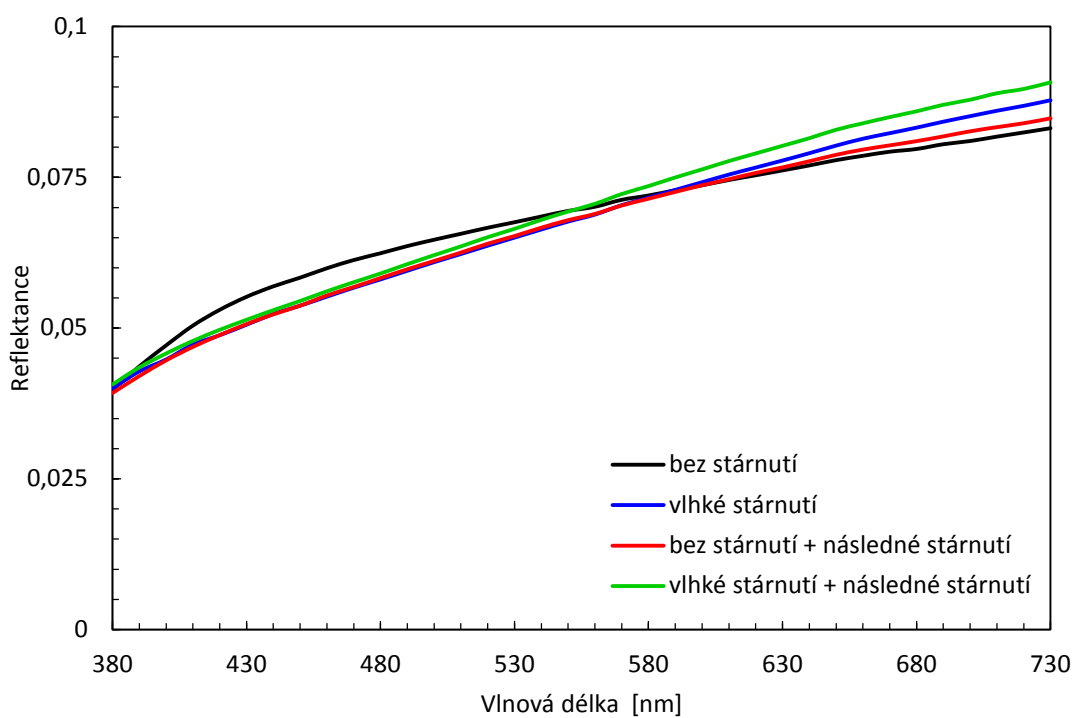
Měřily se vzorky potištěné kostní černí a lampovými sazemi na dvou druzích papíru (dřevitý a ruční papír). Vyhodnocovaly se vzorky pouze bez stárnutí (původní) a stárnuté vlhkým teplem v porovnání se stejnými vzorky vystavenými dalšímu stárnutí vlhkým teplem. V grafech je zobrazen vliv jednotlivých metod ošetření.

#### 3.6.1.1 Kostní čern

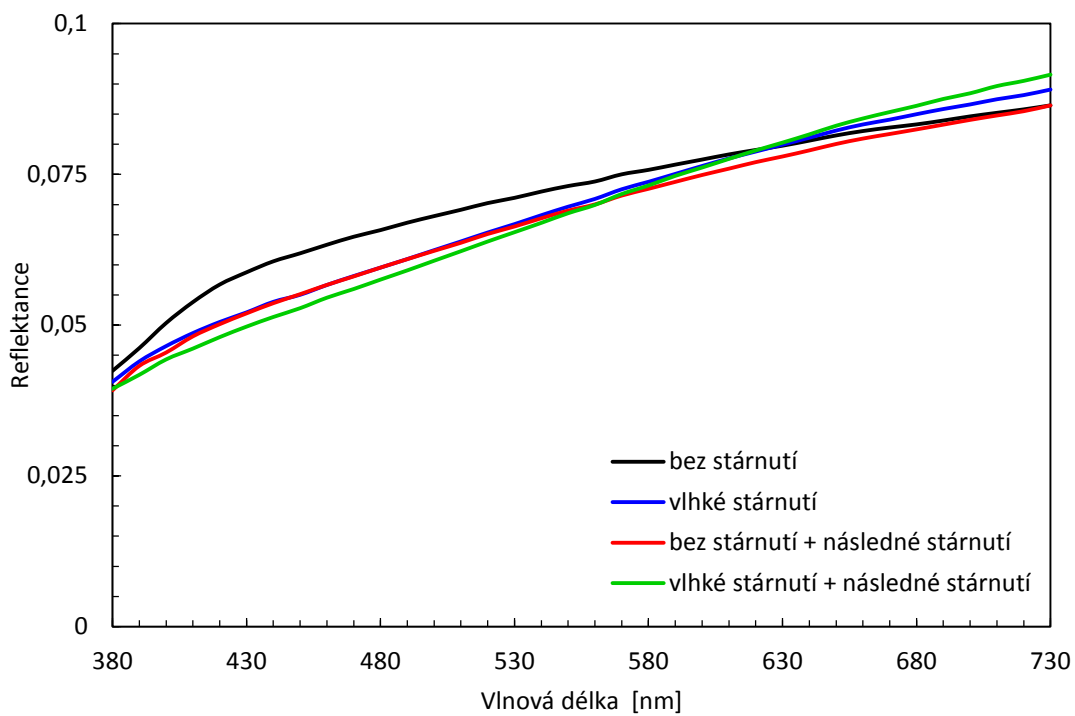
Na Obr. 2–6 jsou emisní spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí, která porovnávají vzorky bez stárnutí a stárnuté vlhkým teplem se vzorky následně stárnutými vlhkým teplem. Emisní spektra vzorků ručního papíru potištěného kostní černí jsou na Obr. 7–11.



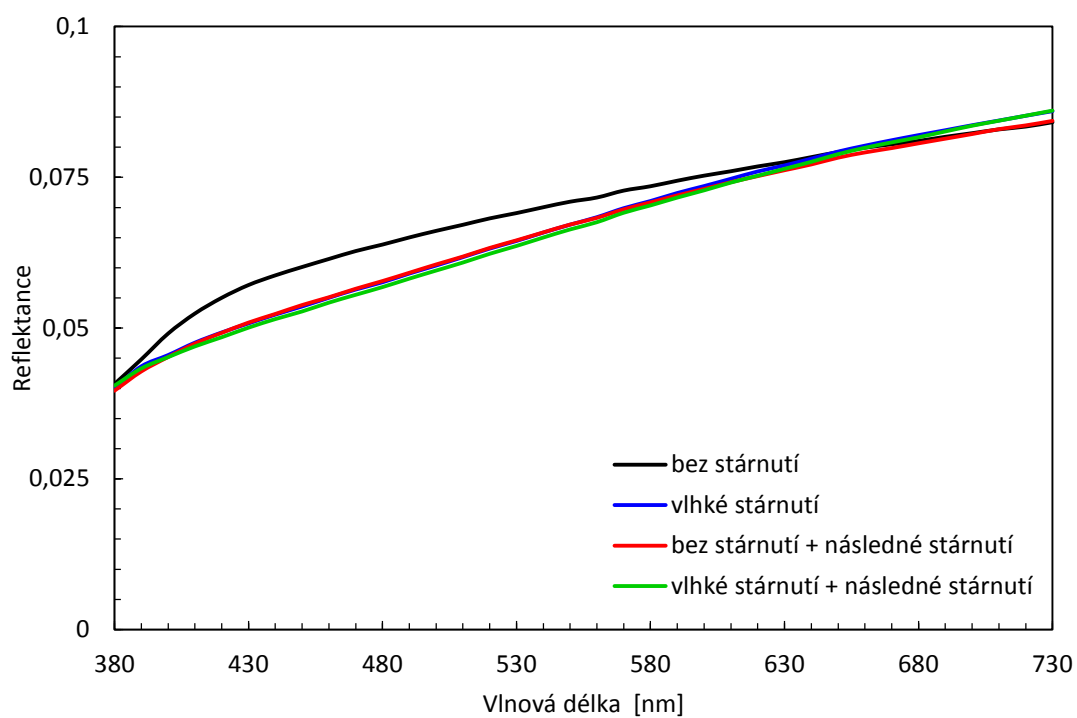
Obr 2 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s emisními spektry po následném stárnutí



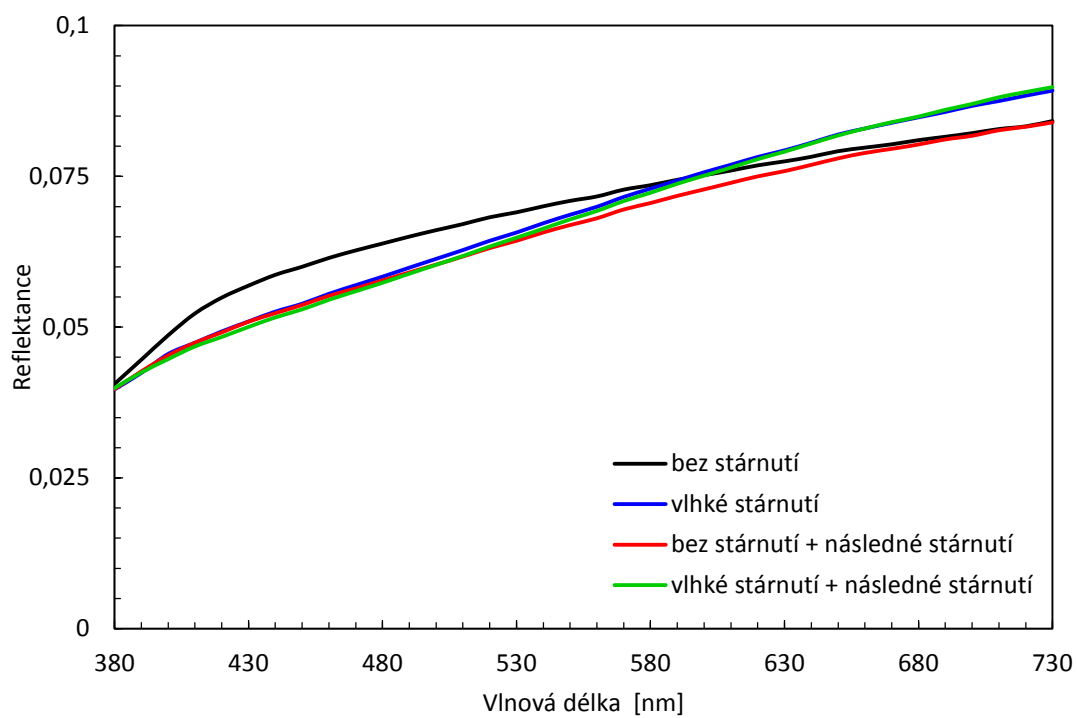
Obr. 3 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření hydrogenuhlíčitany, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



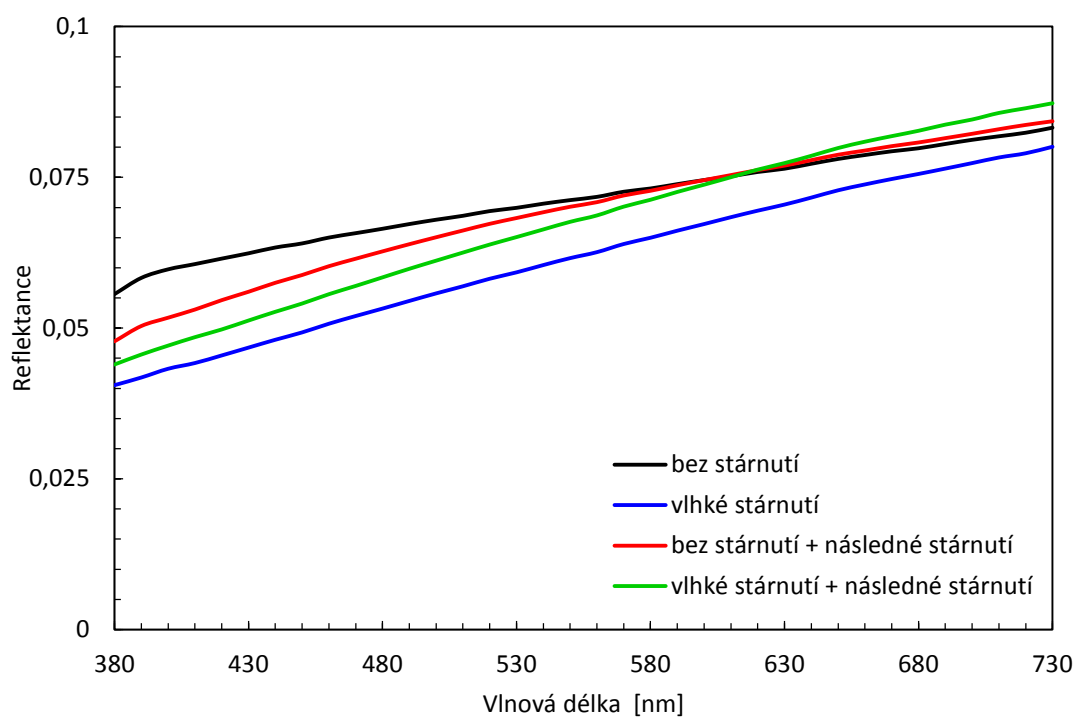
Obr. 4 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření Bookkeeper, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



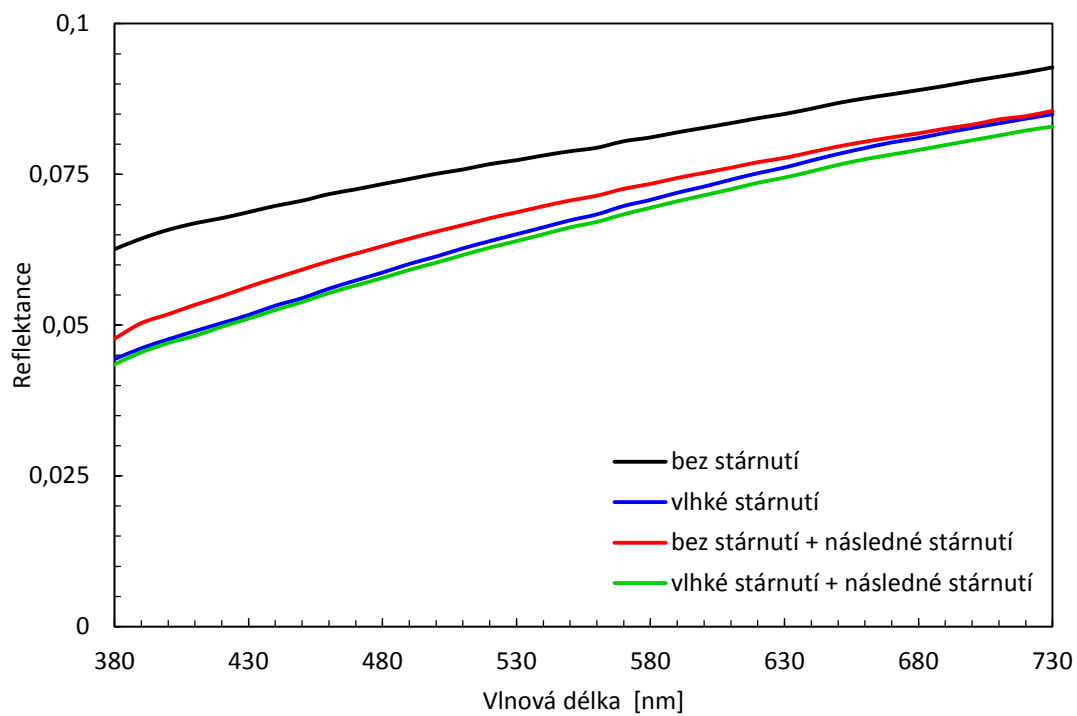
Obr. 5 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření etoxenem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



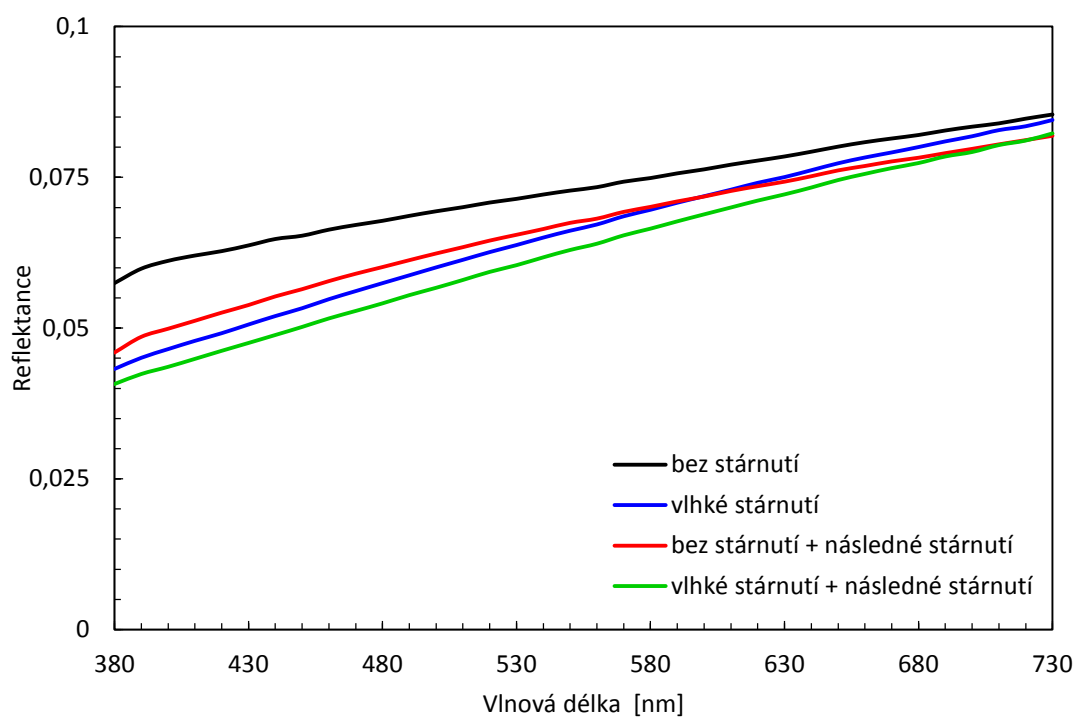
Obr. 6 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření butanolem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



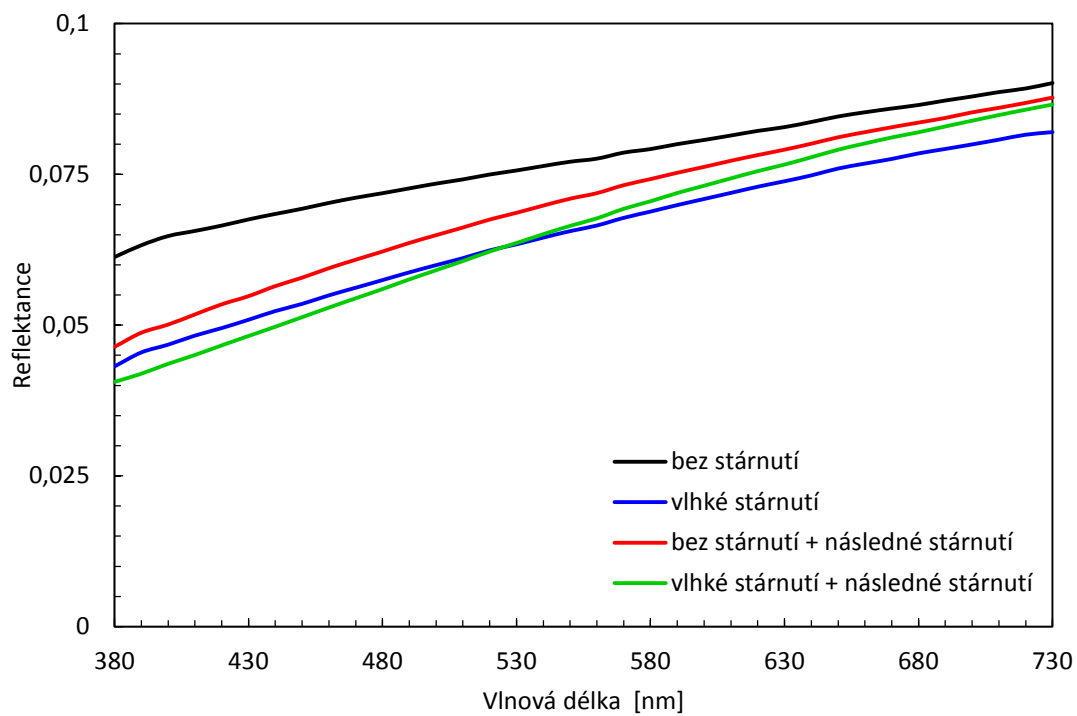
Obr.7 Remisní spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



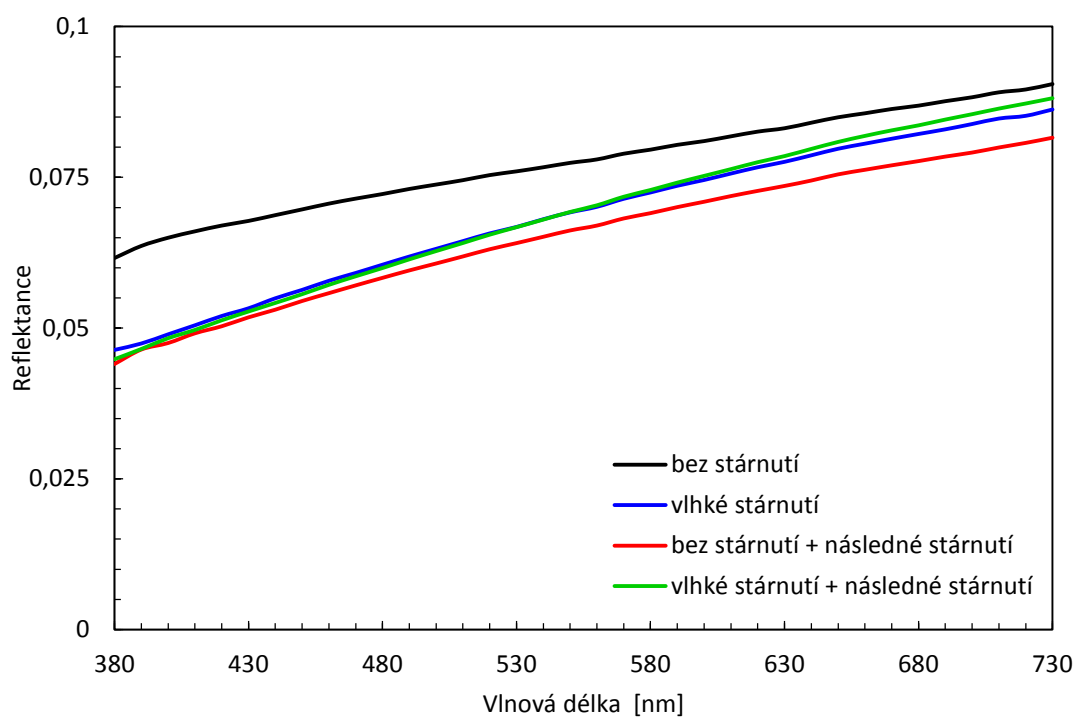
Obr. 8 Remisní spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření hydrogenuhličitanu, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



Obr. 9 Remisní spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření Bookkeeper, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



Obr. 10 Remisní spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření etoxenem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



*Obr. 11 Remisní spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření butanolem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí*

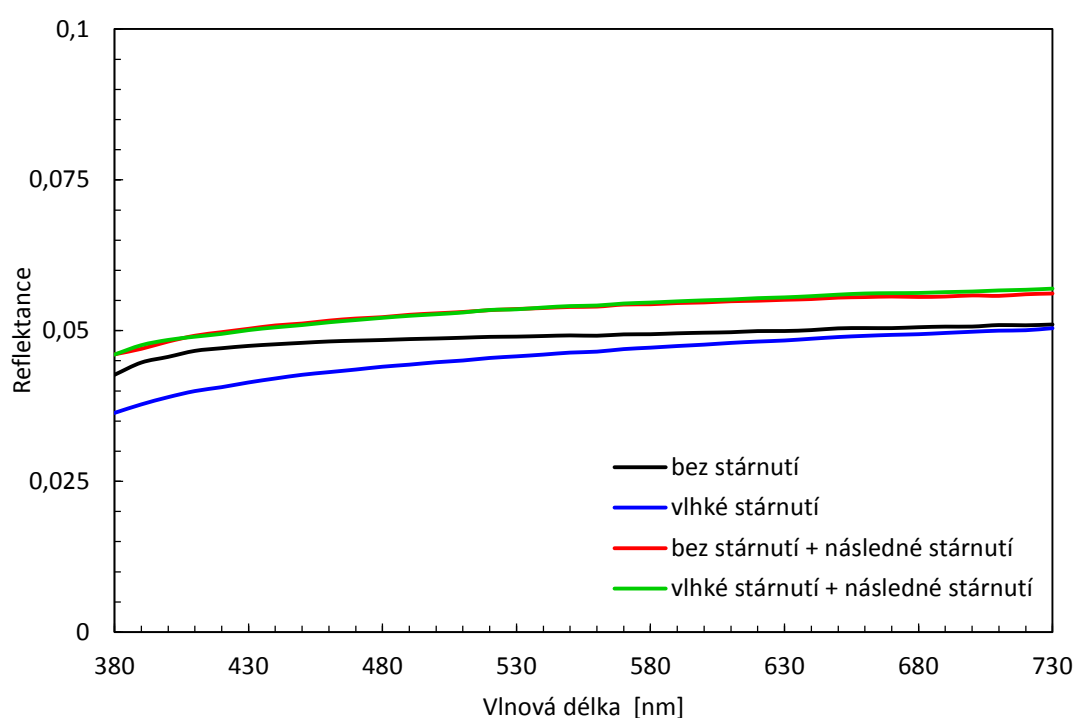
Největší změny jsou viditelné na dřevitém papíře u ošetření metodou MMMK (Obr. 2), kdy na vzorku stárnutém vlhkým teplem došlo k poklesu remise. Po následném stárnutí se remise zvýšila. U ostatních metod ošetření nejsou znatelné výrazné změny (Obr. 3–6).

U ručního papíru potištěného kostní černí lze vidět mírný pokles remisních spekter na vzorcích stárnutých vlhkým teplem a po následném stárnutí u všech metod ošetření (Obr. 7–11).

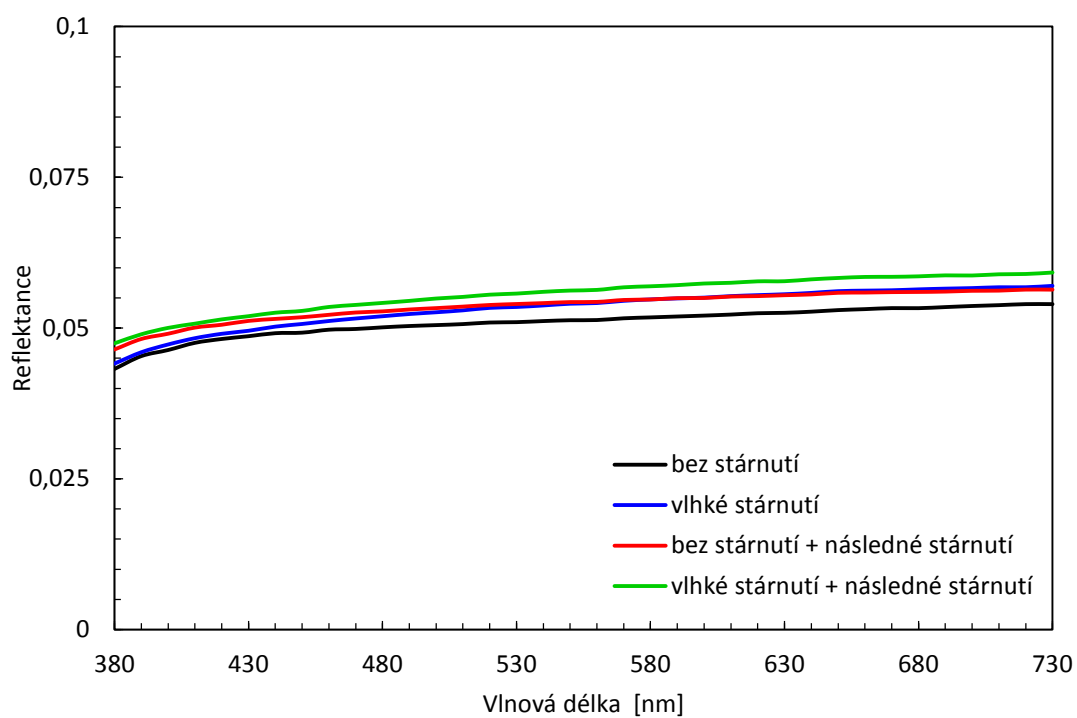
### 3.6.1.2 Lampové saze

Vyhodnocovaly se vzorky pouze bez stárnutí (původní) a stárnuté vlhkým teplem v porovnání se stejnými vzorky vystavenými dalšímu stárnutí vlhkým teplem. V grafech je zobrazen vliv jednotlivých metod ošetření.

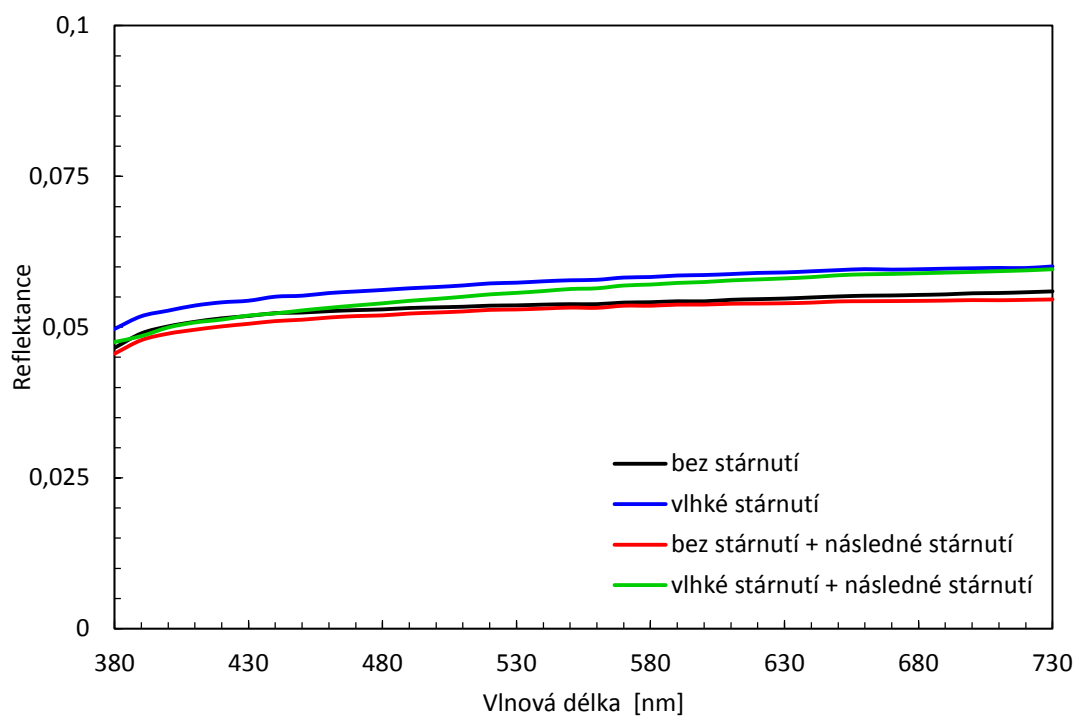
Na obr. 12–16 jsou remisní spektra dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi, která porovnávají vzorky bez stárnutí a stárnuté vlhkým teplem se vzorky následně stárnutými vlhkým teplem. Remisní spektra vzorků ručního papíru potištěného lampovými sazemi jsou na obr. 17–21.



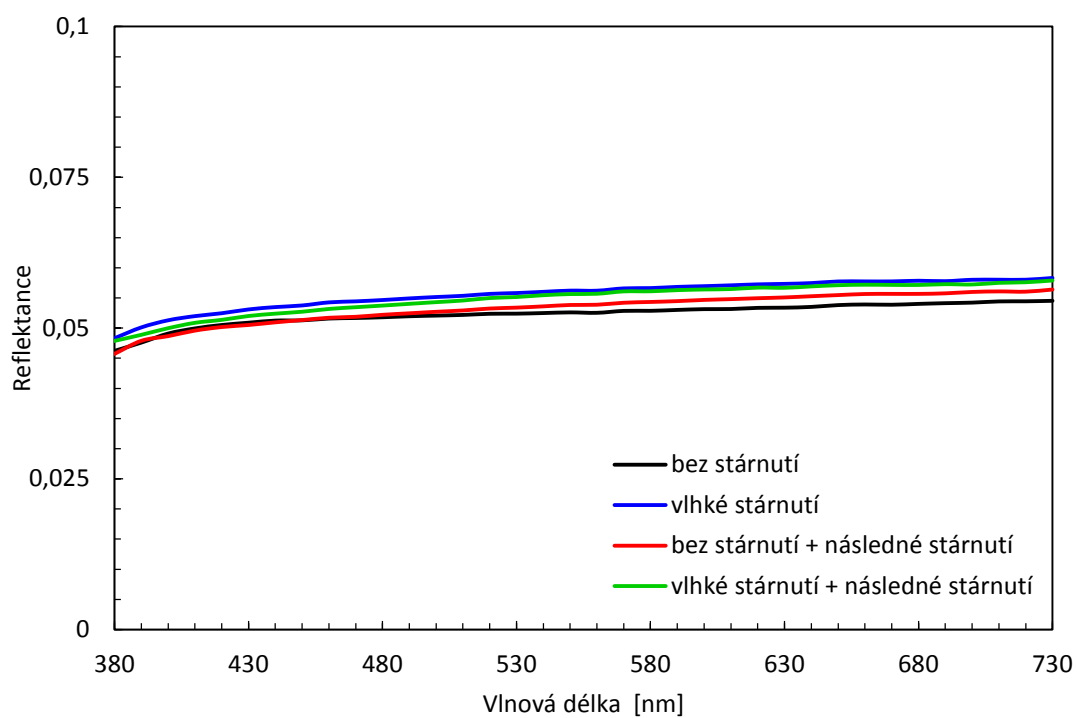
Obr. 12 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



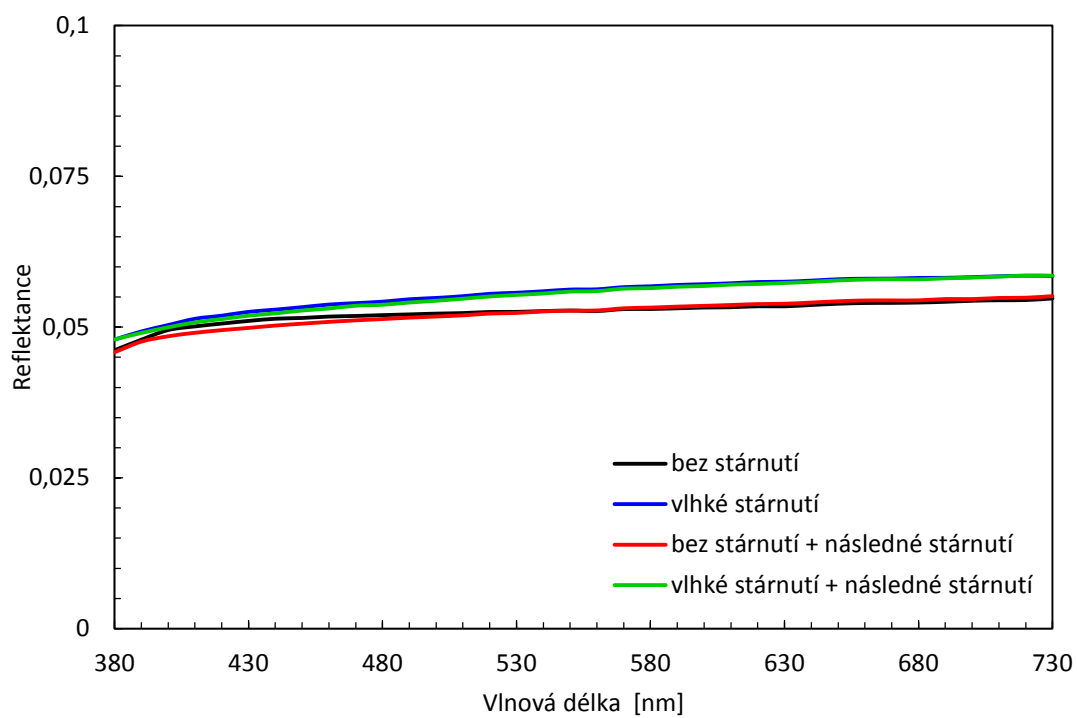
Obr. 13 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření hydrogenuhličitanem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



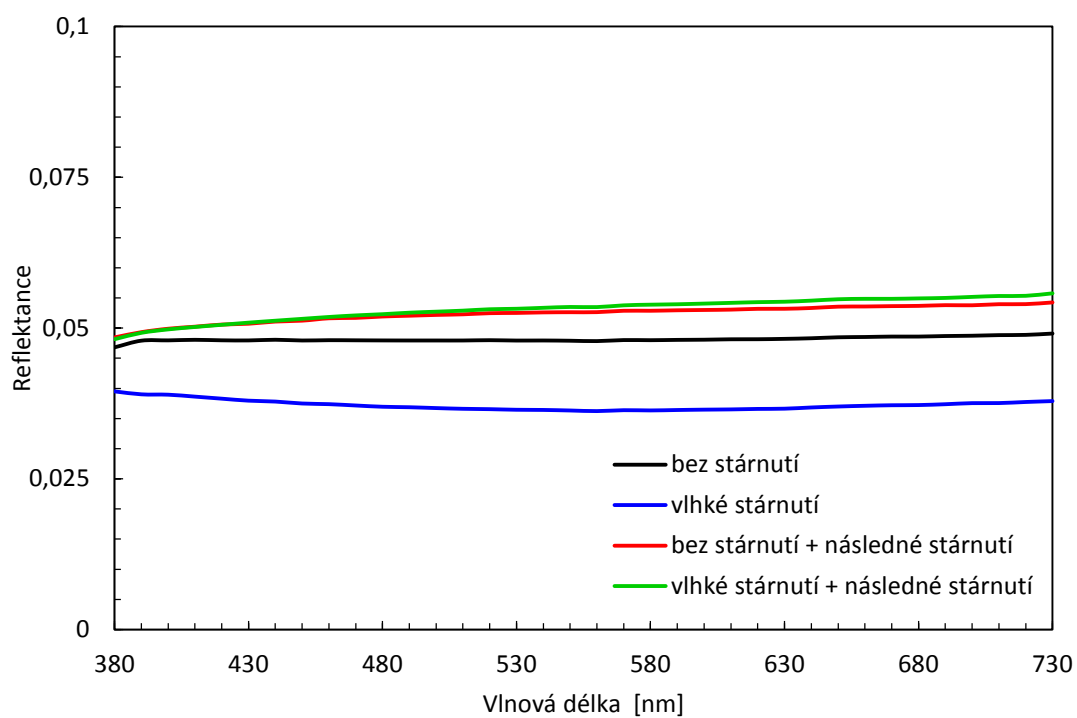
Obr. 14 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření Bookkeeper, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



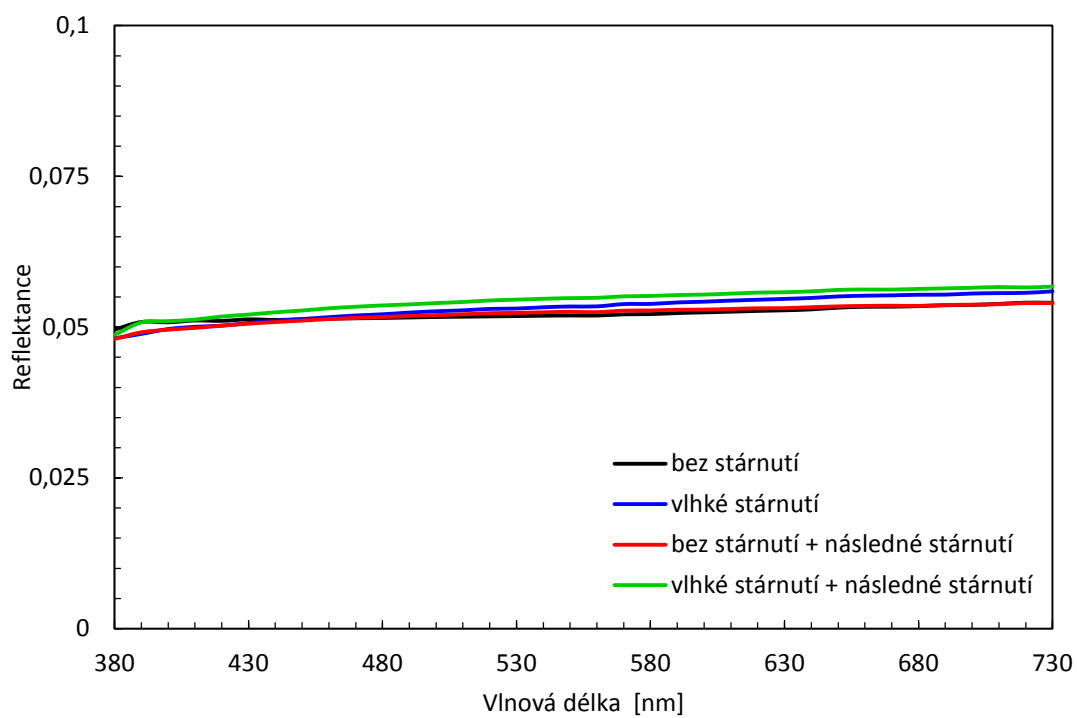
Obr. 15 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření etoxenem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



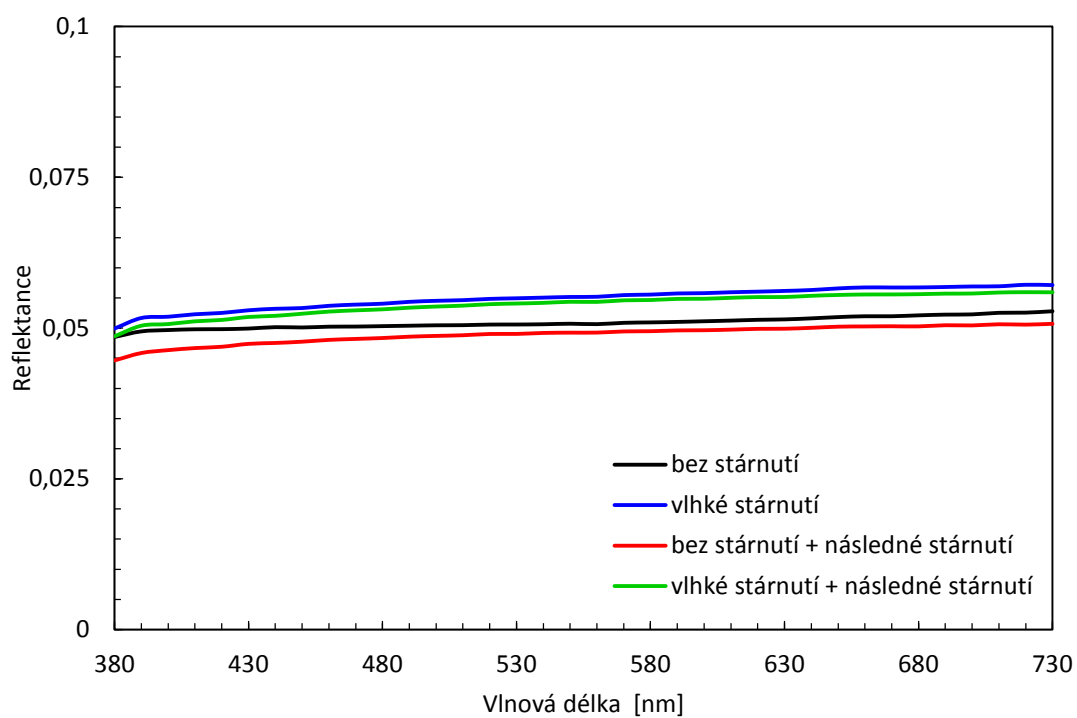
Obr. 16 Remisní spektra dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření butanolem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



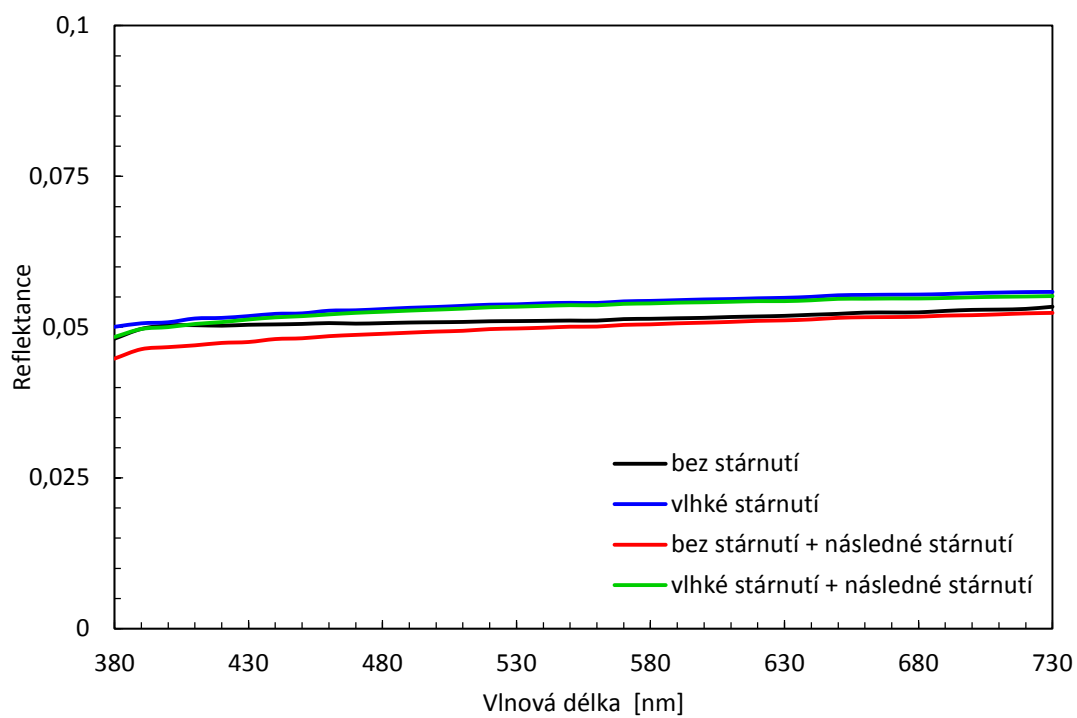
Obr. 17 Remisní spektra ručního papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



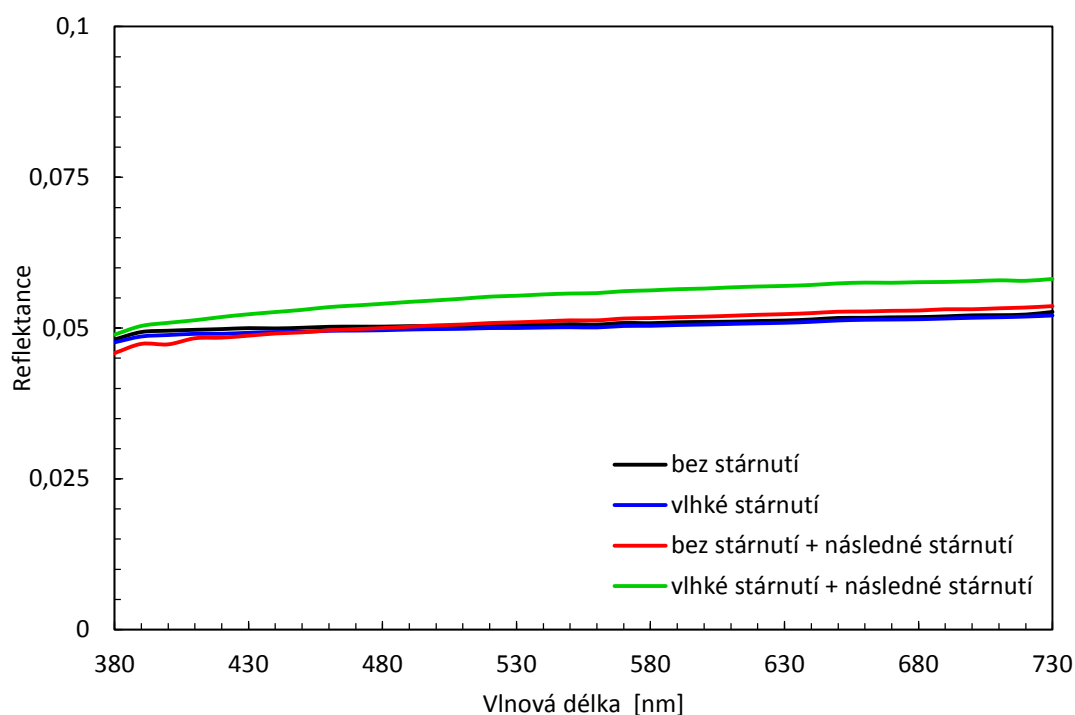
Obr. 18 Remisní spektra ručního papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření hydrogenuhlíčitany, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



Obr. 19 Remisní spektra ručního papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření Bookkeeper, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



Obr. 20 Remisní spektra ručního papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření etoxenem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí



*Obr. 21 Remisní spektra ručního papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření butanolem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s remisními spektry po následném stárnutí*

Na dřevitém papíře potištěném lampovými sazemi nejsou vidět výrazné změny remisních spekter (Obr. 12–16). Ošetření metodou MMMK na ručním papíře potištěném lampovými sazemi (Obr. 17) způsobilo pokles remisní křivky u vzorku stárnutém vlhkým teplem. Po následném stárnutí se hodnoty remisních spekter zvýšily. Ostatní metody ošetření na ručním papíře (Obr. 18–21) nevykazují výrazné změny remisních spekter.

### 3.6.2 Infračervená spektra

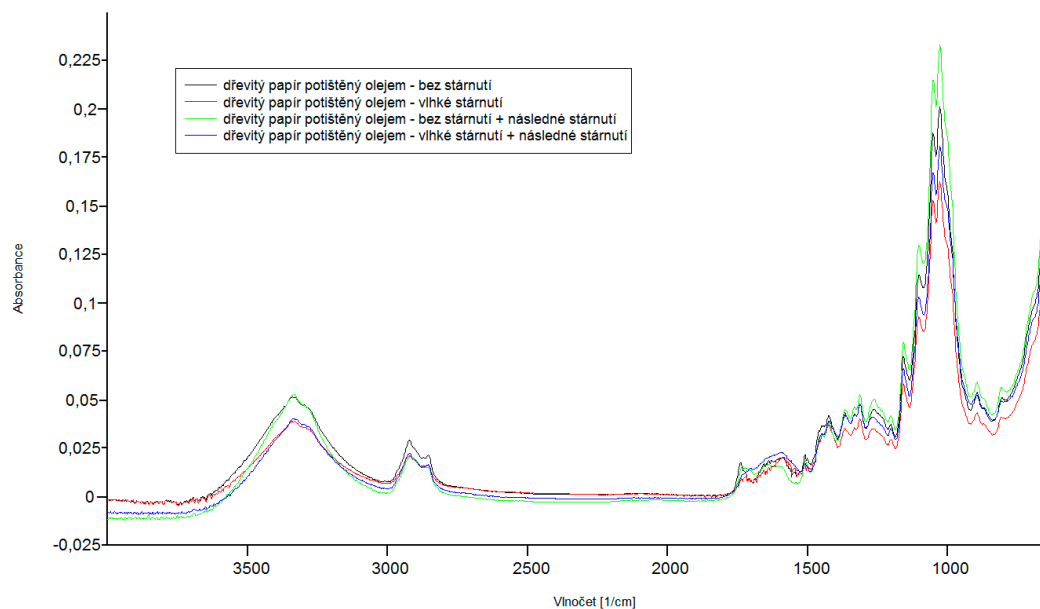
Pro měření vzorků infračervenou spektroskopií byl použit FTIR spektroskop Nicolet 380 pomocí metody zeslabené totální reflexe (ATR). Tato metoda využívá vícenásobného vnitřního zeslabeného odrazu IČ paprsků speciálním krystalem. Při měření byl použit krystal zhotovený ze ZnSe. Měření bylo v rozsahu  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  a výsledné spektrum je průměr z 64 měření.

V rámci předchozí diplomové práce [19] se prokázalo, že i přes vliv papírového substrátu na absorpční spektra bylo možné určit charakteristické absorpční pásy pro vytvrzený předpolymerovaný lněný olej a kostní čern, vycházelo se přitom z rozdílů ve spektrech mezi potištěným a nepotištěným papírem. Jednalo se o vibrace při vlnočtu  $3\ 000\text{--}2\ 800\text{ cm}^{-1}$  a  $1\ 750\text{--}1\ 730\text{ cm}^{-1}$ . Další charakteristické vibrace předpolymerovaného lněného oleje byly rušeny charakteristickými vibracemi celulózy. Změny v důsledku urychleného stárnutí byly tedy hodnoceny při výše uvedených frekvencích. Dále byly hodnoceny výraznější změny i v dalších částech spektra, ke kterým došlo v důsledku různých metod ošetření vzorků. Výsledky ukázaly, že u obou druhů papíru nastala největší změna vlivem vlhkého stárnutí v oblasti  $1\ 750\text{--}1\ 700\text{ cm}^{-1}$ , kdy u všech vzorků došlo ke snížení absorbance při frekvenci  $1\ 740\text{ cm}^{-1}$ , což pravděpodobně souvisí s degradací esterových vazeb předpolymerovaného lněného oleje. U všech vzorků ošetřených roztokem MMMK se vyskytoval výrazný pík s maximem v oblasti  $1\ 414\text{--}1\ 427\text{ cm}^{-1}$ . Pravděpodobně se jedná o vibrace uhličitanu hořečnatého. U ostatních metod neutralizace a dezinfekce nebyly pozorovány výraznější změny v průběhu IČ spekter.

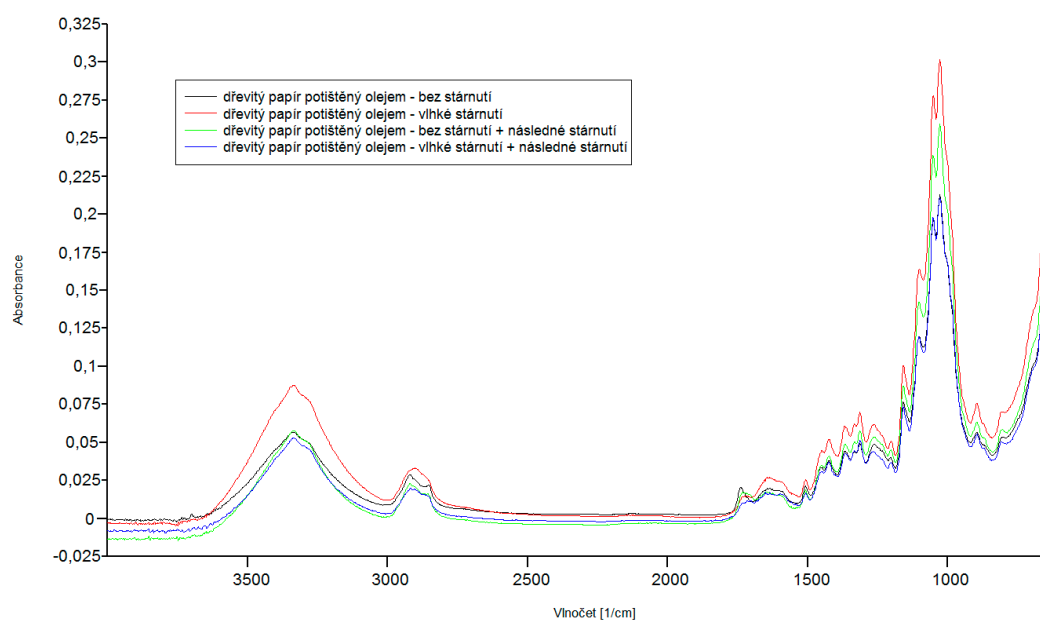
V rámci této práce byly hodnoceny změny v průběhu IČ spekter vzorků nestárnutých a stárnutých vlhkým teplem a bylo provedeno porovnání IČ spekter před a po následném stárnutí.

### 3.6.2.1 Předpolymerovaný lněný olej

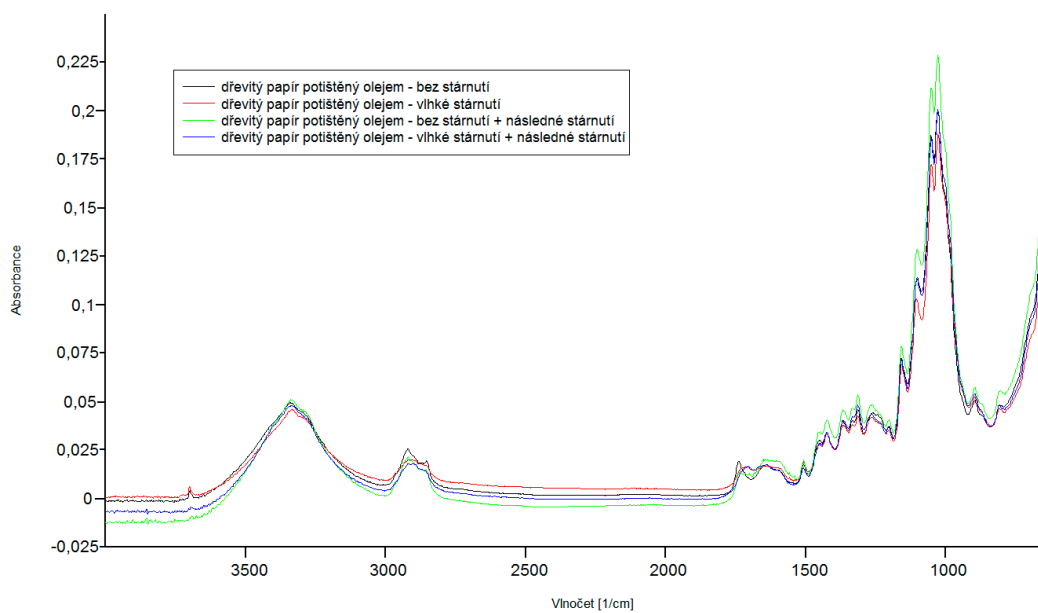
Na Obr. 22–26 jsou IČ spektra vzorků dřevitého papíru potištěného předpolymerovaným lněným olejem po ošetření různými metodami neutralizace a dezinfekce před a po následném stárnutí. Porovnání IČ spekter před a po následném stárnutí vzorků ručního papíru potištěného předpolymerovaným lněným olejem po ošetření různými metodami konzervace jsou na Obr. 27–31.



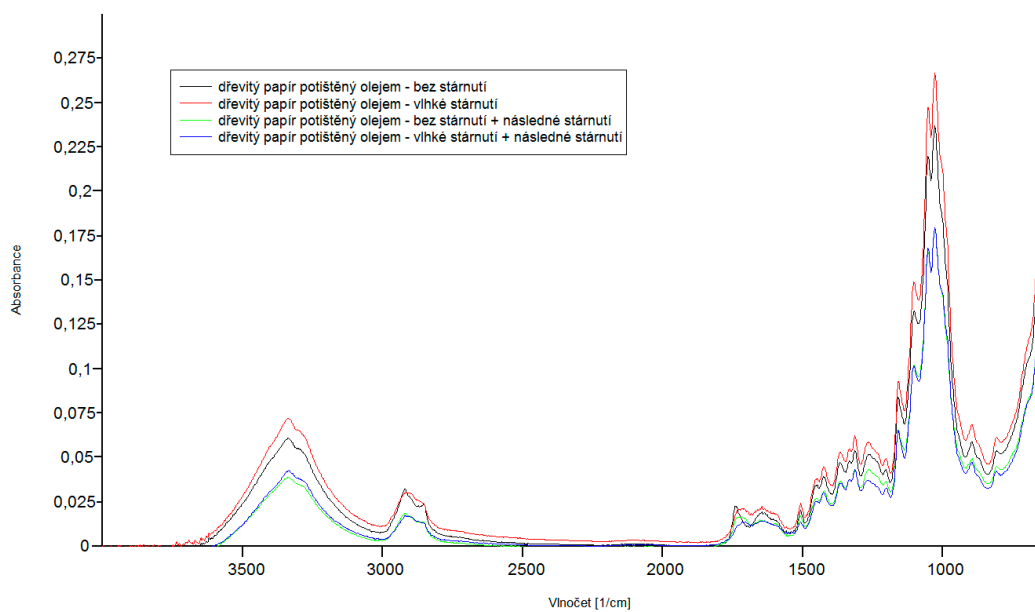
Obr. 22 IČ spektra dřevitého papíru potištěného olejem po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



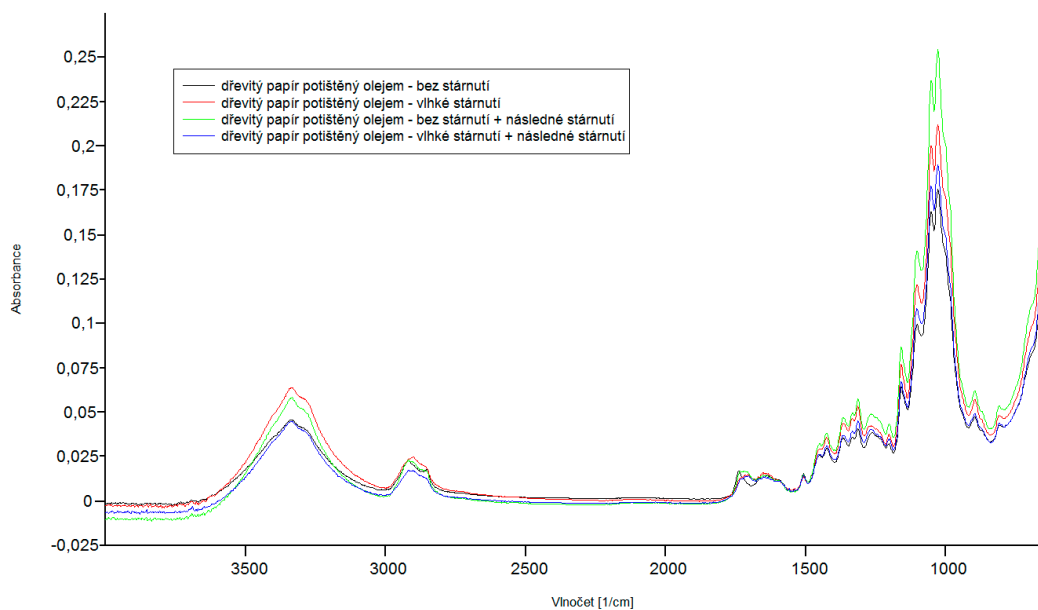
Obr. 23 IČ spektra dřevitého papíru potištěného olejem po ošetření hydrogenuhličitany, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



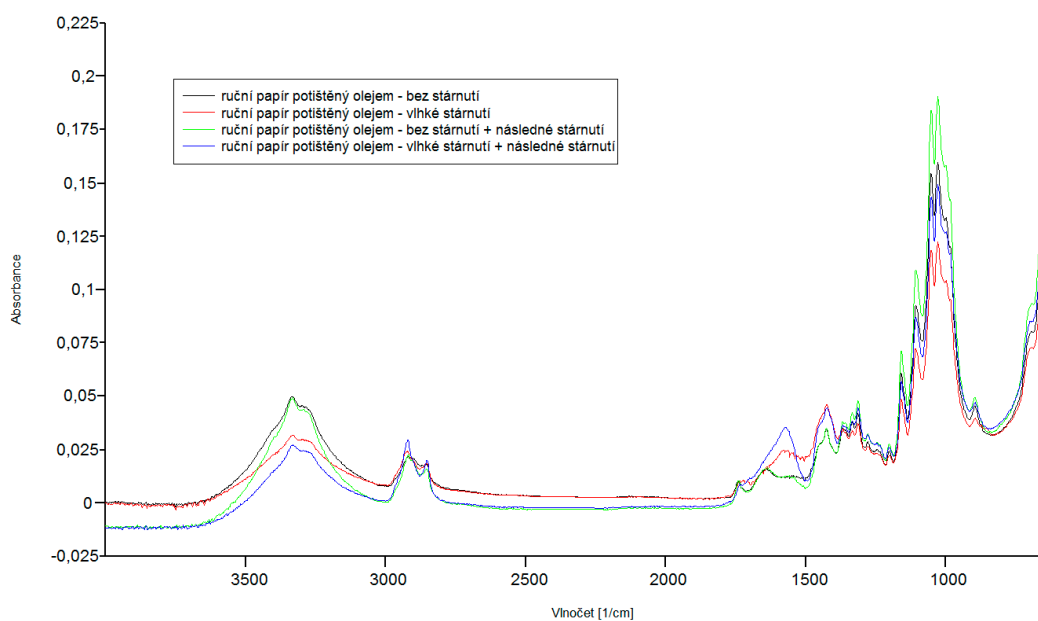
Obr. 24 IČ spektra dřevitého papíru potišťeného olejem po ošetření bookkeeper, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



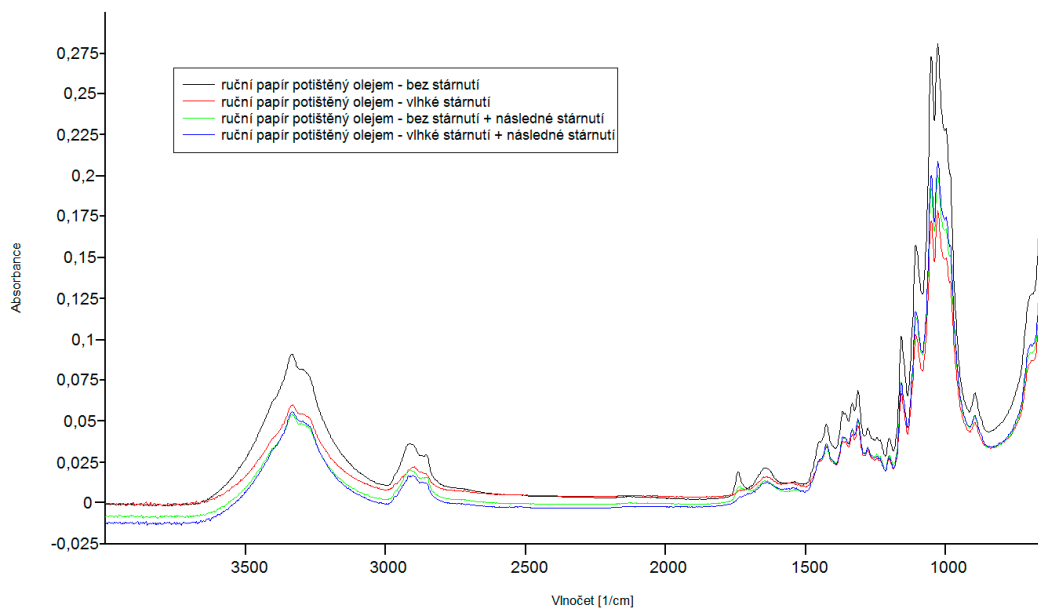
Obr. 25 IČ spektra dřevitého papíru potišťeného olejem po ošetření etoxenem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



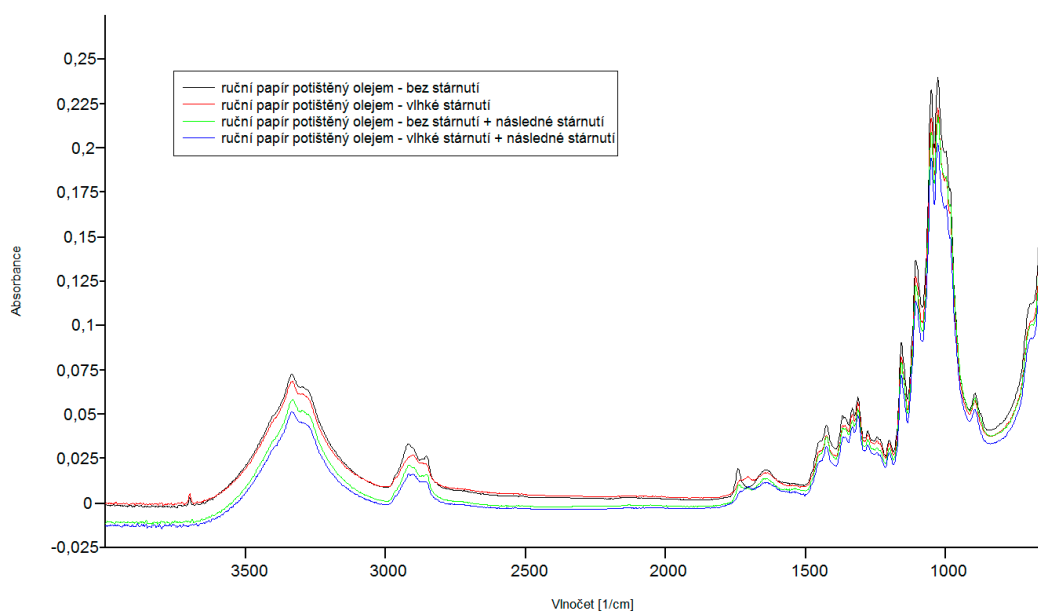
Obr. 26 IČ spektra dřevitého papíru potišťeného olejem po ošetření butanolem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



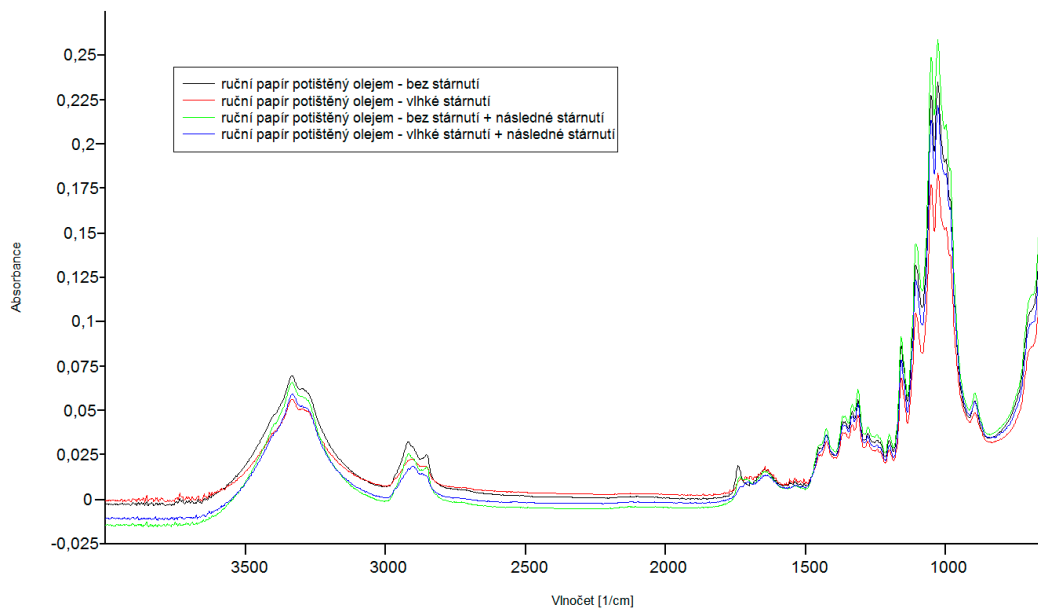
Obr. 27 IČ spektra ručního papíru potišťeného olejem po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



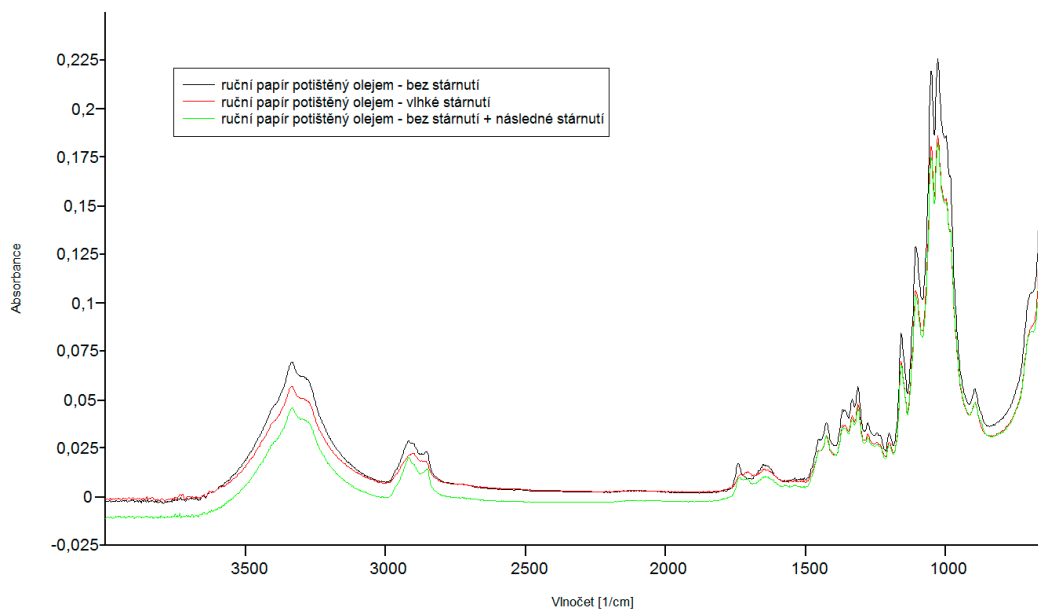
Obr. 28 IČ spektra ručního papíru potištěného olejem po ošetření hydrogenuhličitanem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



Obr. 29 IČ spektra ručního papíru potištěného olejem po ošetření Bookkeeper, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



Obr. 30 IČ spektra ručního papíru potištěného olejem po ošetření etoxenem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



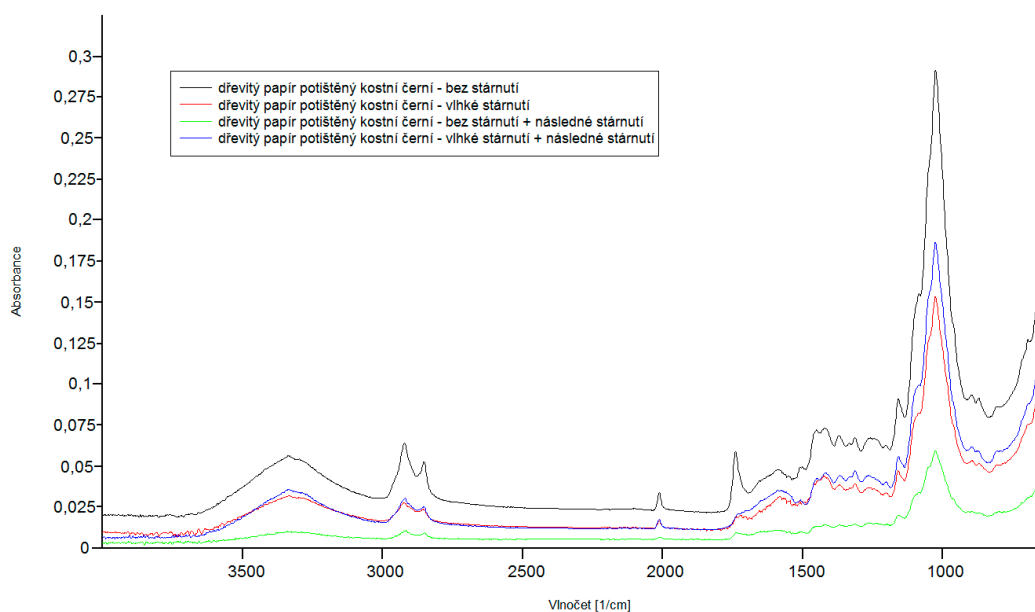
Obr. 31 IČ spektra ručního papíru potištěného olejem po ošetření butanolem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí

U vzorků dřevitého papíru potištěných předpolymerovaným lněným olejem (Obr. 22–26) dochází k poklesu nebo k úplnému vymizení píku v oblasti valenčních vibrací esterových vazeb ( $1\,750\text{--}1\,730\text{ cm}^{-1}$ ) po stárnutí vlhkým teplem a u všech druhů ošetření. Tato změna s poklesem intenzity absorpance v oblasti methylenových skupin ( $2\,850\text{ cm}^{-1}$  a  $2\,920\text{ cm}^{-1}$ ) odpovídá degradaci lněného oleje. Na ručním papíře (Obr. 27–31) je průběh spekter obdobný. Po stárnutí vlhkým teplem, ošetření metodou MMMK a následném stárnutí na ručním papíře (Obr. 27) se objevil výrazný pík v oblasti  $1\,575\text{ cm}^{-1}$ . Tento pík by mohl odpovídat oblasti solí kyselin ( $1\,650\text{--}1\,540\text{ cm}^{-1}$ ).

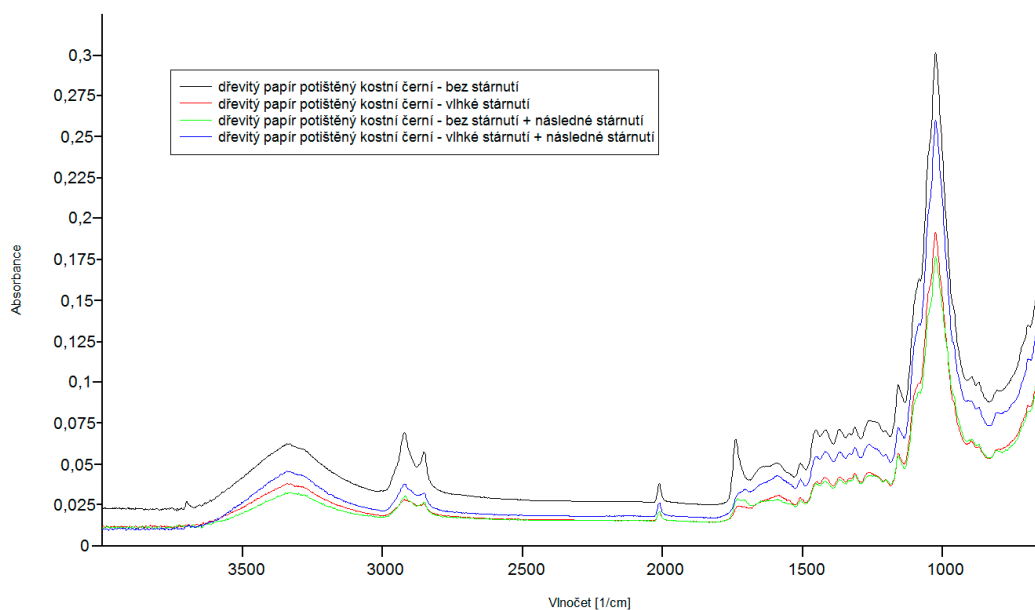
U vzorků bez stárnutí po ošetření neutralizací nebo dezinfekcí probíhá hydrolýza pomaleji než u vzorků stárnutých vlhkým teplem nebo po následném stárnutí vlhkým teplem.

### 3.6.2.2 Kostní čern

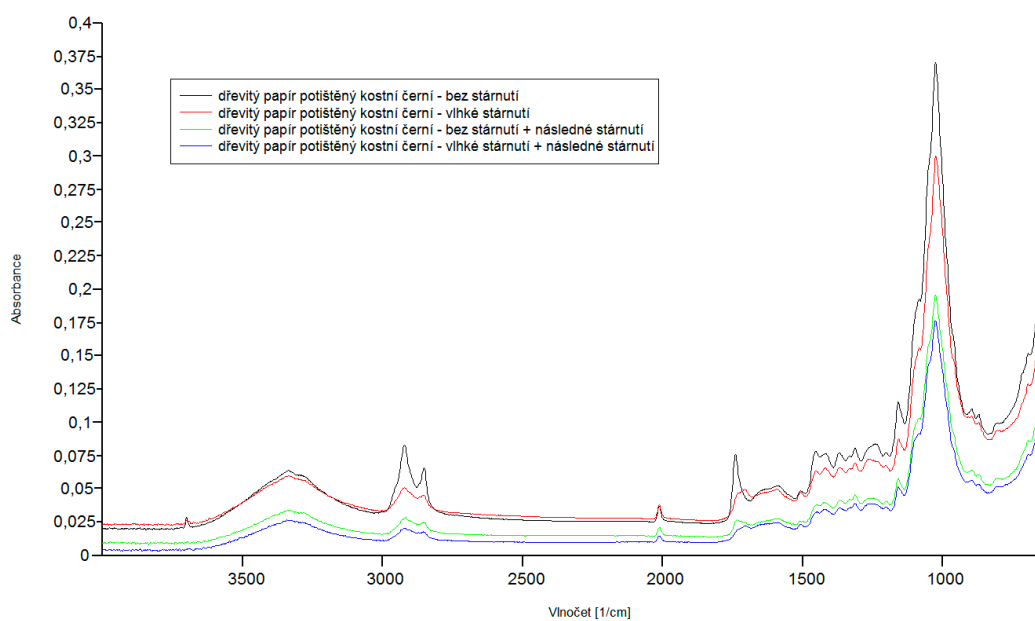
Na Obr. 31 až 35 jsou IČ spektra kostní černě natištěné na dřevitém papíře po ošetření MMMK, hydrogenuhličitanu, technologií Bookkeeper, etoxenem a butanolem. Na Obr. 36 až 40 jsou IČ spektra kostní černě natištěné na ručním papíře po ošetření neutralizací a dezinfekcí. Grafy porovnávají ošetřené vzorky nestárnuté a stárnuté vlhkým teplem se vzorky následně stárnutými. U všech vzorků a všech typů ošetření byl znatelný pík v oblasti  $2013\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá hydroxyapatitu v pigmentu kostní černě.



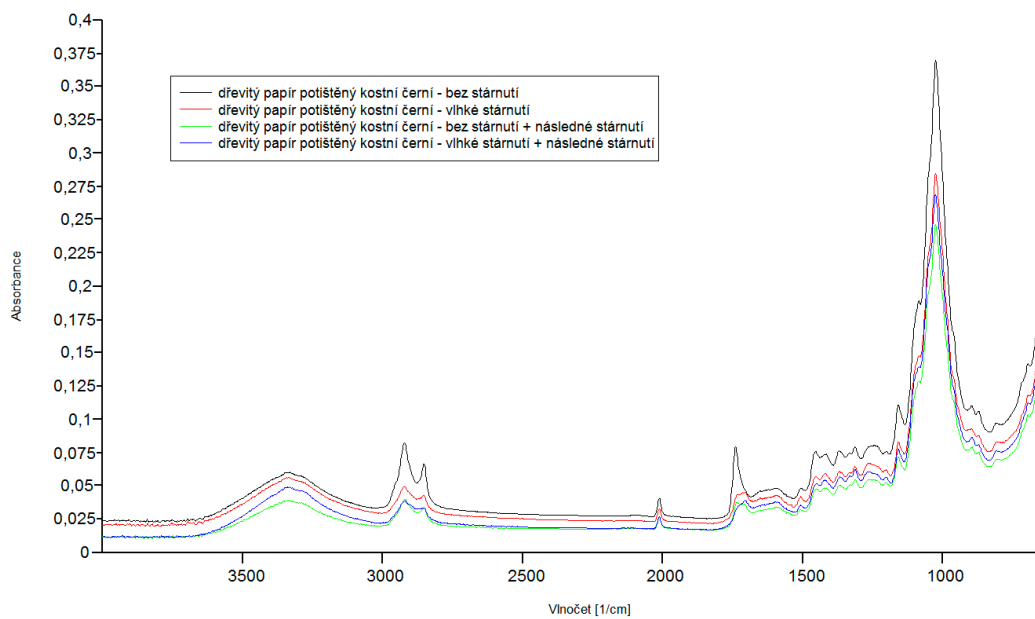
Obr. 31 IČ spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



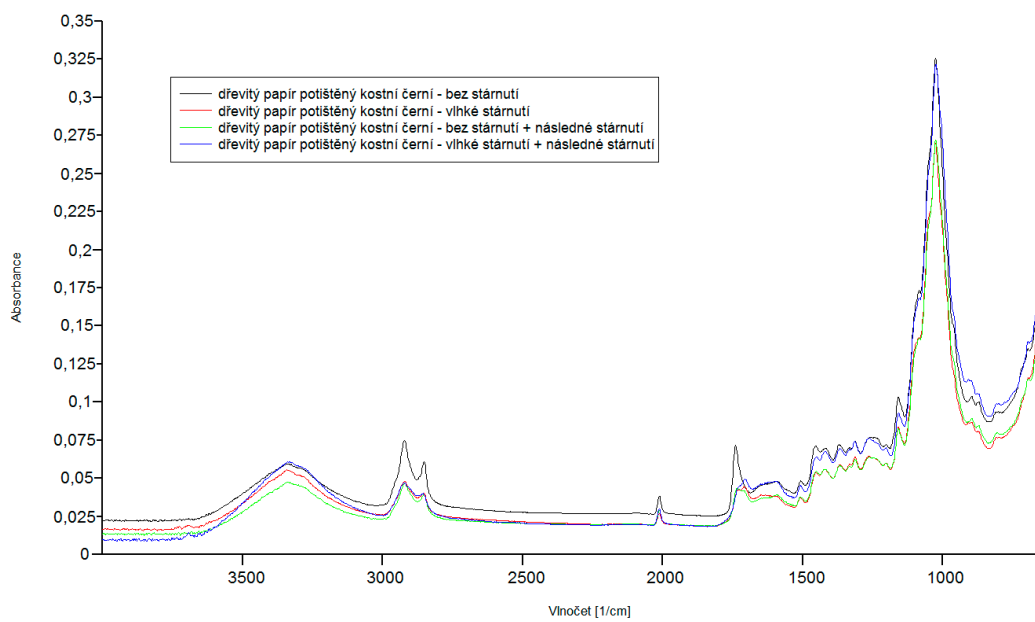
Obr. 32 IČ spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření hydrogenuhličitany, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



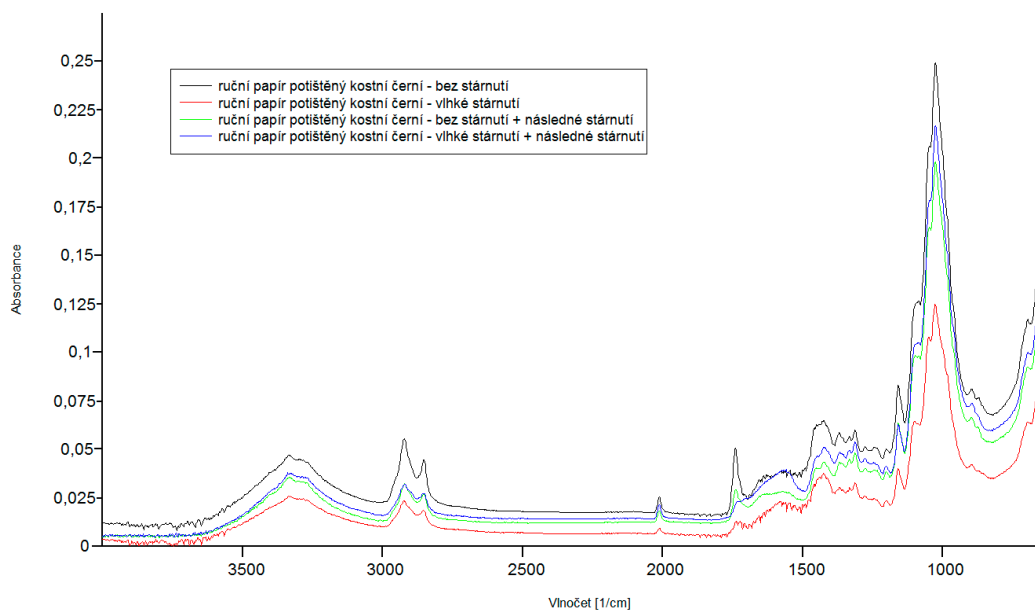
Obr. 33 IČ spektra dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření Bookkeeper, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



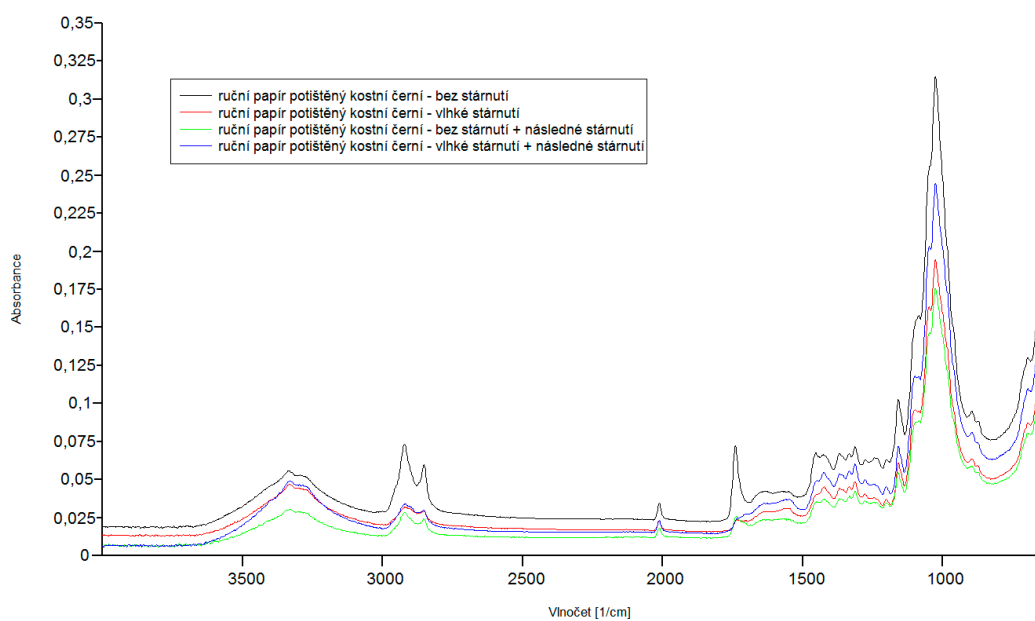
Obr. 34 IČ spektra dřevitého papíru potíštěného kostní černí po ošetření etoxenem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



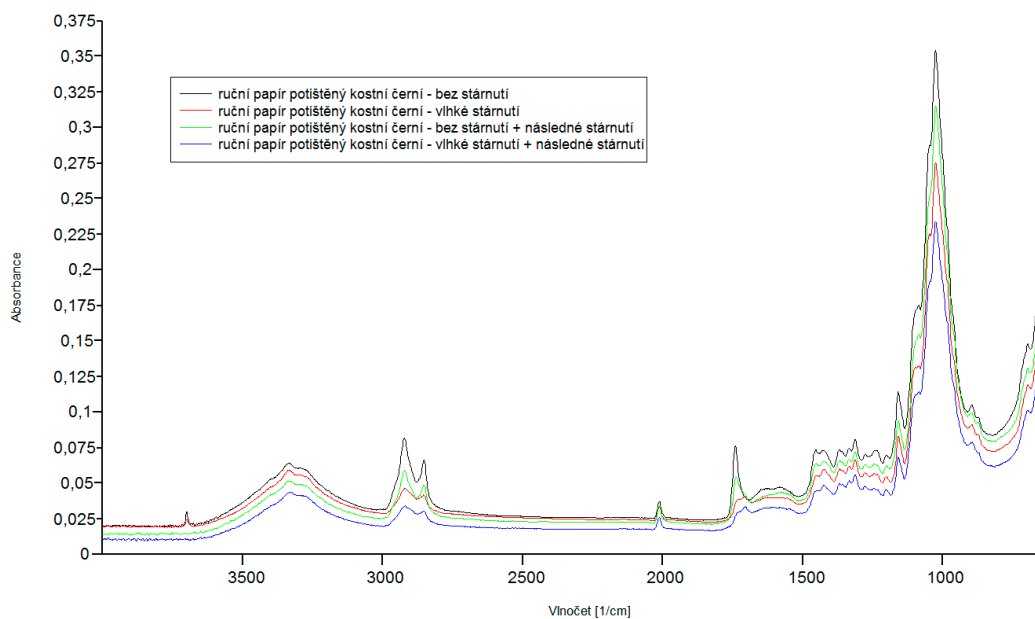
Obr. 35 IČ spektra dřevitého papíru potíštěného kostní černí po ošetření butanolem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



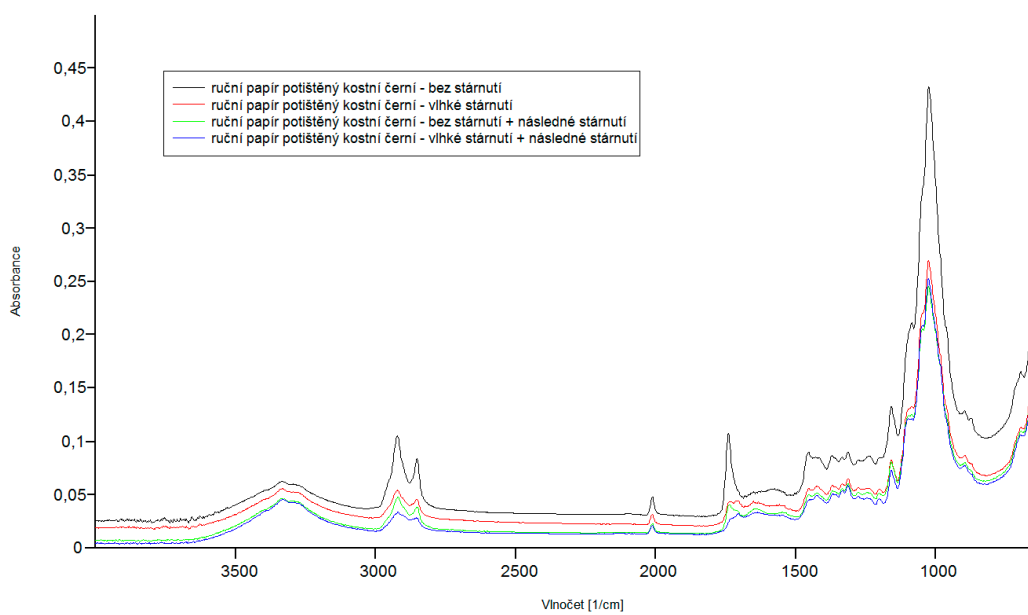
Obr. 36 IČ spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



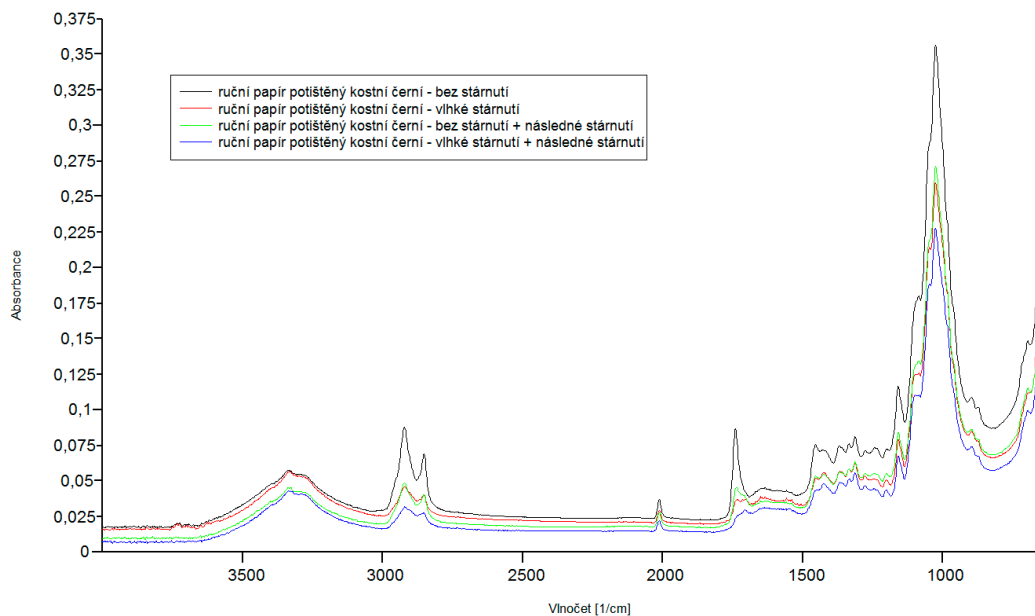
Obr. 37 IČ spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření hydrogenuhlíčitany, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



Obr. 38 IČ spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření Bookkeeper, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí

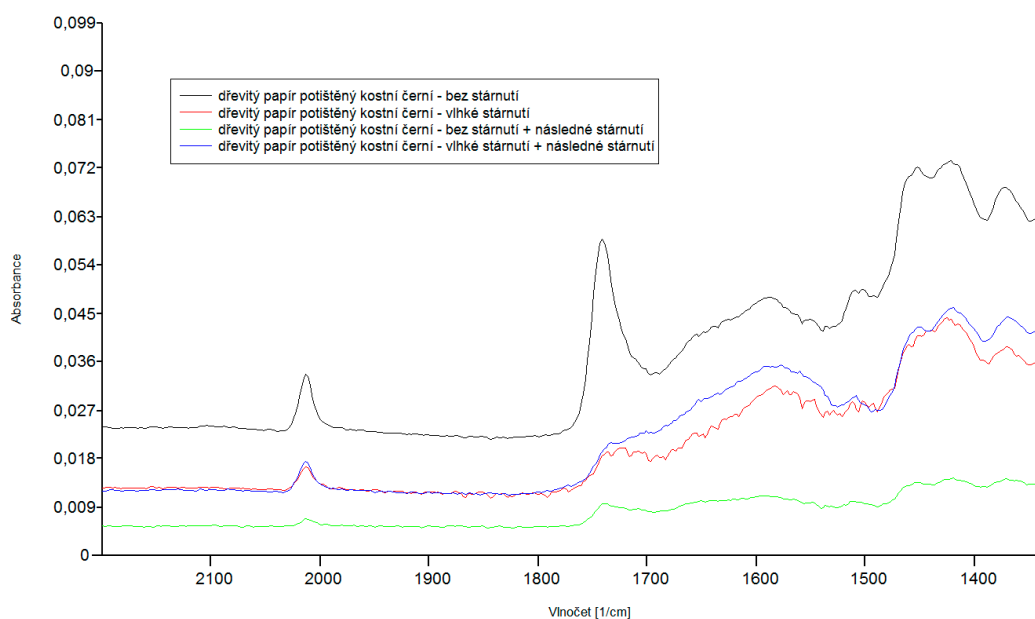


Obr. 39 IČ spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření etoxenem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



Obr. 40 IČ spektra ručního papíru potištěného kostní černí po ošetření butanolem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí

Ve všech spektrech pořízených na dřevitém papíře dochází k úbytku esterových vazeb v důsledku hydrolyzy předpolymerovaného lněného oleje (Obr. 41). Na ručním papíře dochází pouze k mírnému poklesu intenzity absorbance v charakteristické oblasti esterových vazeb ( $1\ 750\text{--}1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ ) u vzorků bez stárnutí po následném stárnutí. To znamená, že na ručním papíře potištěném kostní černí bez stárnutí po následném stárnutí vlhkým teplem předpolymerovaný lněný olej degraduje pomaleji než na dřevitém papíře.

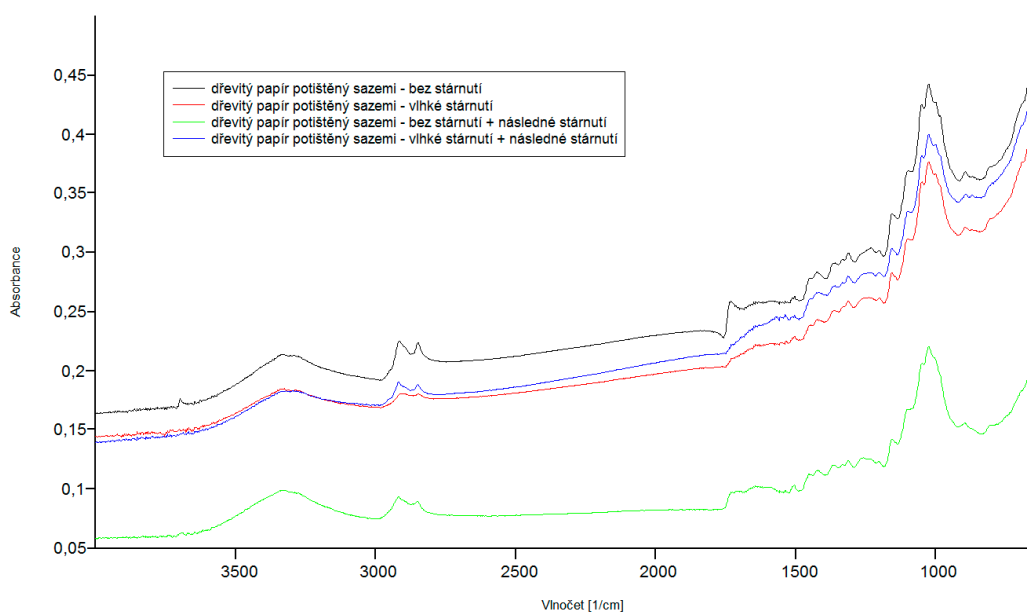


Obr. 41 IČ spektra charakteristické oblasti esterových vazeb dřevitého papíru potištěného kostní černí po ošetření MMMK, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném stárnutí

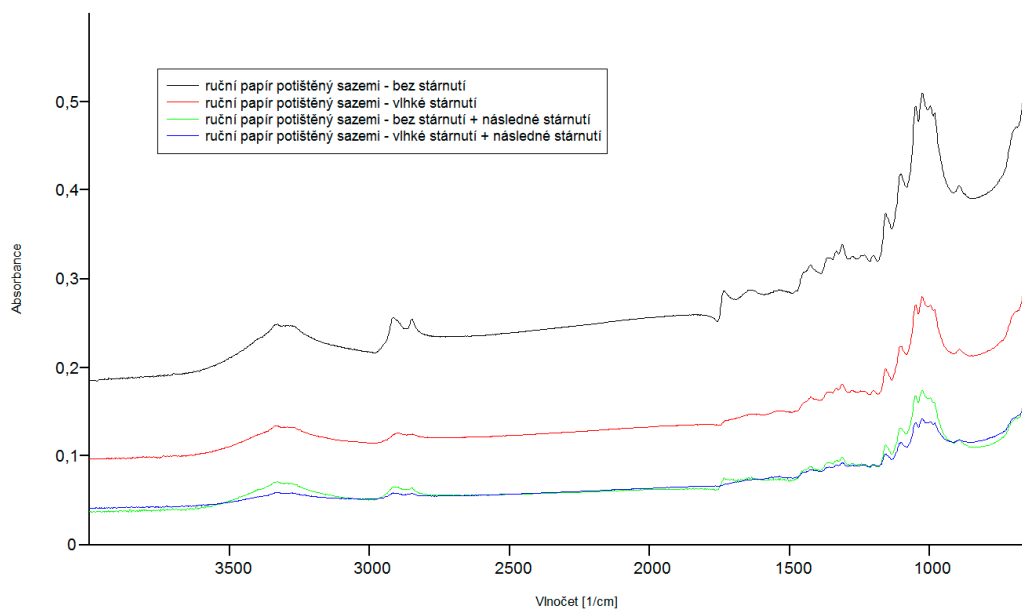
### 3.6.2.3 Lampové saze

Vzhledem k tomu, že spektra změřená před následným stárnutím nejsou relevantní pro posouzení změn v některých oblastí vlnočtů, vzorky po následném stárnutí se měřily ve formě prášku (eliminace možného lesku). Výsledná spektra přesto nejsou zcela vhodná pro porovnání změn před a po následném stárnutí.

Pro ukázkou je na Obr. 41 IČ spektrum lampových sazí natištěných na dřevitém papíře po ošetření hydrogenuhličitanem. Graf porovnává ošetřené vzorky nestárnuté a stárnuté vlhkým teplem se vzorky následně stárnutými. Na Obr. 42 je spektrum lampových sazí na ručním papíře po ošetření hydrogenuhličitanem.



Obr. 41 IČ spektra dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření hydrogenuhličitanem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí



Obr. 42 IČ spektra ručního papíru potištěného lampovými sazemi po ošetření hydrogenuhličitanem, bez stárnutí a po vlhkém stárnutí v porovnání s IČ spektry po následném vlhkém stárnutí

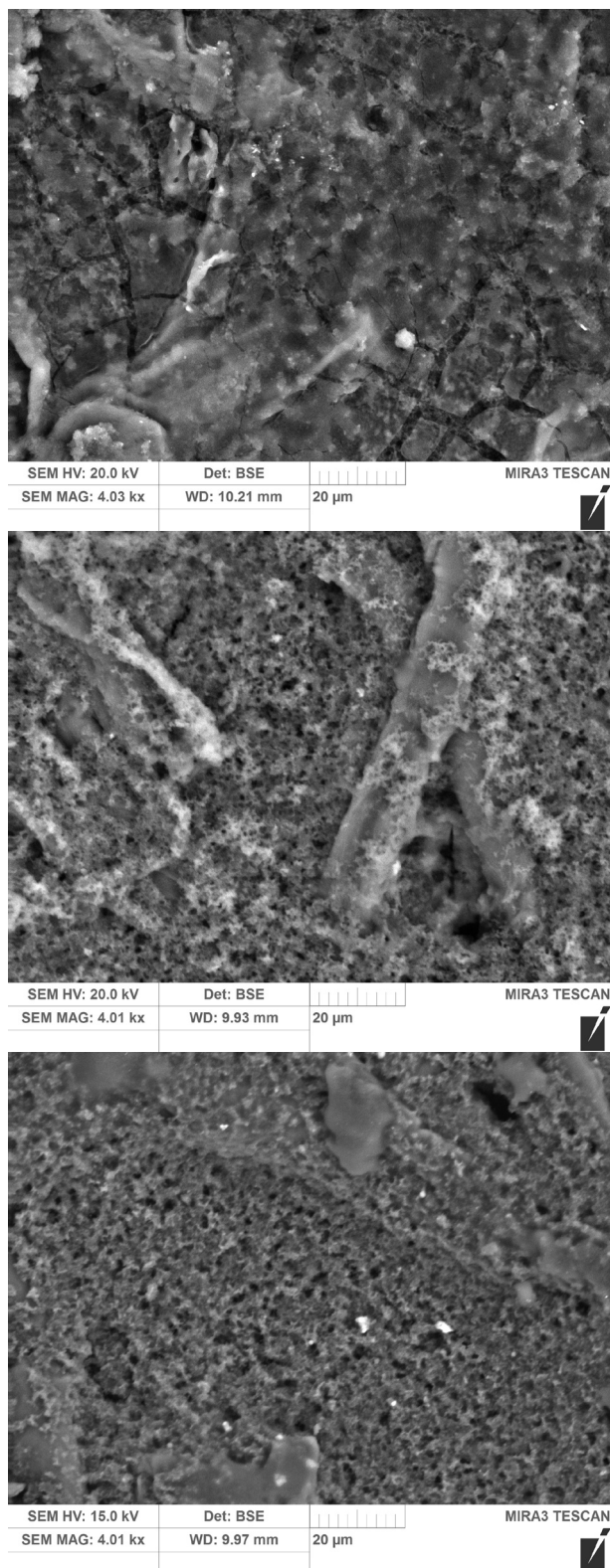
V charakteristické oblasti methylenových skupin je zřejmý pokles intenzity absorpce u obou druhů papíru. V oblasti 1750–1730  $\text{cm}^{-1}$  (valenční vibrace esterových vazeb) pík po stárnutí vlhkým teplem i po následném stárnutí klesl nebo úplně vymizel.

### 3.6.3 Elektronový mikroskop

Analýza probíhala na skenovacím elektronovém mikroskopu Mira3 LMU (tescan). Měřily se vzorky potištěné lampovými sazemi na dvou druzích papíru (dřevitý a ruční papír). Vzorky byly vystaveny urychlenému stárnutí vlhkým teplem, poté ošetřeny neutralizací a dezinfekcí a opět byly vystaveny urychlenému stárnutí (vlhké teplo).

V rámci předchozí diplomové práce [19] bylo zjištěno, že snímky povrchu vrstvy tiskařské černě obsahující jako pigment kostní čern nejsou vhodné k hodnocení změn ve vrstvě barvy, protože tento pigment obsahuje vysoký podíl popela tvořeného směsí ukličitánu hořečnatého a uhličitánu sodného s fosforečnanem vápenatým. EDX analýza potvrdila velké zastoupení fosforu, vápníku, hořčíku a sodíku ve vrstvě kostní černi. Obsah těchto prvků komplikoval posuzování degradace vrstvy barvy s využitím zpětně odražených elektronů. Z tohoto důvodu bylo i v této práci hodnocení vlivu následného stárnutí na vrstvu tiskařské černě touto metodou prováděno pouze na vrstvě lampových sazí.

Získané snímky povrchu lampových sazí na obou typech papíru potvrdily výsledky předchozí práce [19]. V důsledku stárnutí vlhkým teplem dochází ke změně ve struktuře vrstvy tiskařské černě, která se projevuje na snímcích z elektronového mikroskopu vznikem velkého množství drobných černých bodů, které na vrstvě před stárnutím nejsou patrné. Tento jev je patrný z obrázku (Obr. 43), na kterém je porovnání vrstvy lampových sazí nestárnutého vzorku, vzorku stárnutého vlhkým teplem a vzorku po následném stárnutí po ošetření metodou MMMK.



*Obr. 43 Snímky ručního papíru potištěného lampovými sazemi bez stárnutí (nahore), stárnutého vlhkým teplem (uprostřed) a následně stárnutého (dole) po ošetření metodou MMMK*

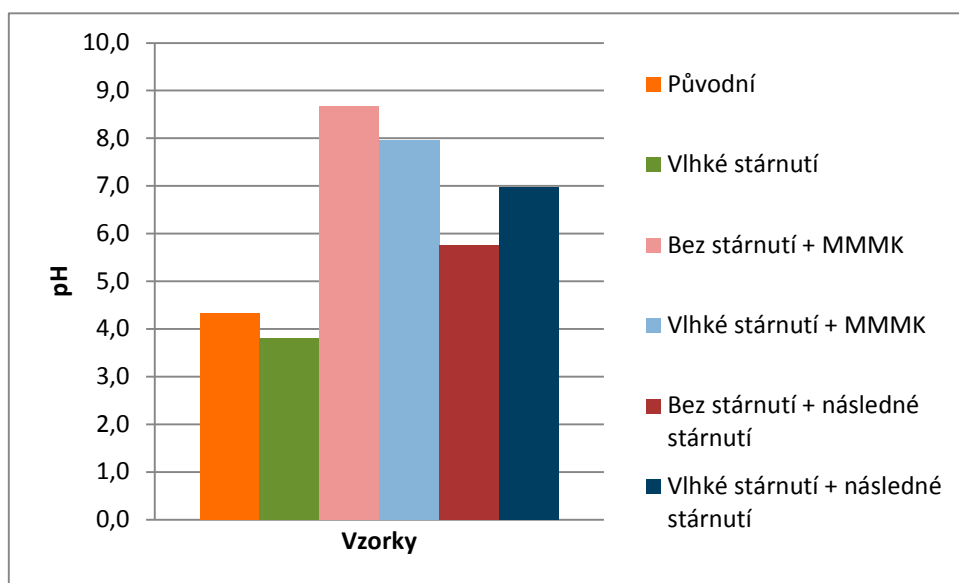
Stejné změny byly patrné po následném stárnutí vlhkým teplem na všech vzorcích u obou typů papíru a u všech typů ošetření. Snímky jsou uloženy na příloženém CD.

### 3.6.4 Povrchové pH

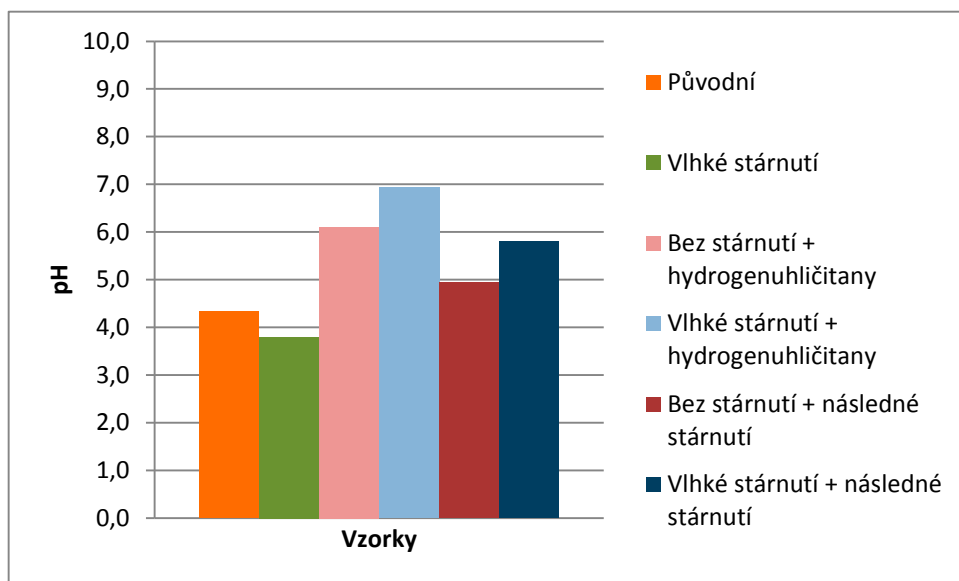
Pro měření povrchového pH byl použit pH metr pH 5+ s teplotní sondou a elektroda pro měření povrchu BlueLine 27. Před měřením se na povrch aplikovala kapka o objemu 0,5 ml destilované vody. Ihned po aplikaci kapky se přiložila měřící elektroda a začalo se měřit. Měření probíhalo přibližně 2–4 minuty do ustálení pH hodnoty (pokud se během 1 minuty nezměnila pH hodnota o 0,2, byla hodnota odečtena).

Měřily se vzorky dřevitého a ručního papíru potištěného lampovými sazemi ošetřené neutralizací (MMMK, hydrogenuhličitany a Bookkeeper®). Každý vzorek byl proměřen třikrát a byl vypočítán aritmetický průměr. Směrodatná odchylka se pohybovala v rozmezí 0,00–0,61.

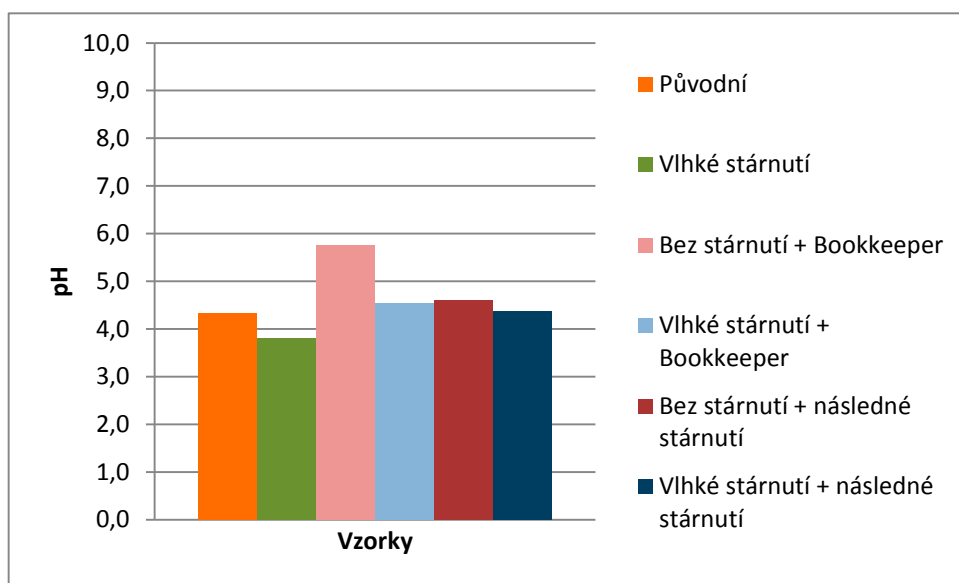
Na Obr. 45–47 jsou grafy pH povrchu dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi před stárnutím, po stárnutí vlhkým teplem, po ošetření neutralizací a následném stárnutí. Grafy pH povrchu ručního papíru potištěného lampovými sazemi jsou na Obr. 48–50.



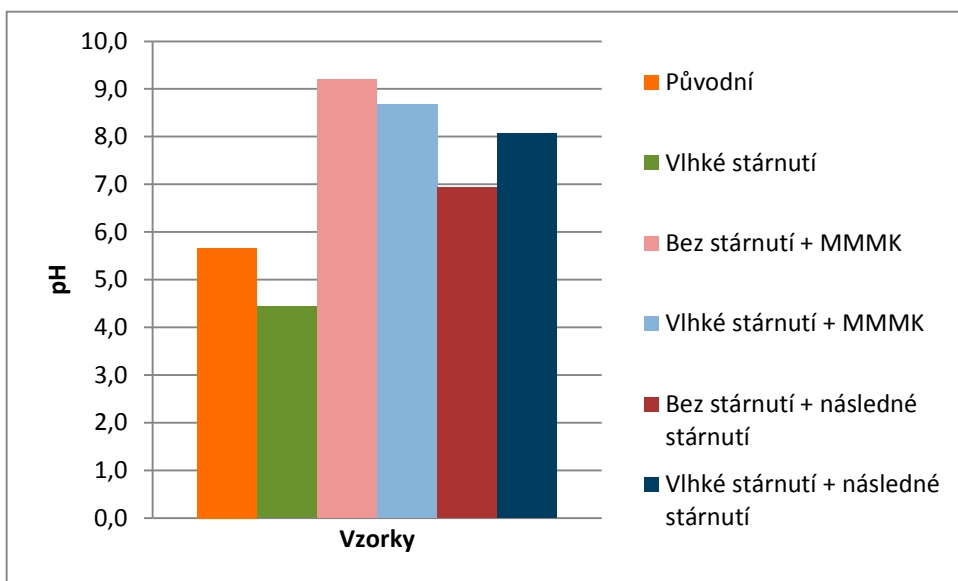
Obr. 45 Graf pH dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi, vzorky původní, stárnuté vlhkým teplem, ošetřené MMMK a následně stárnuté



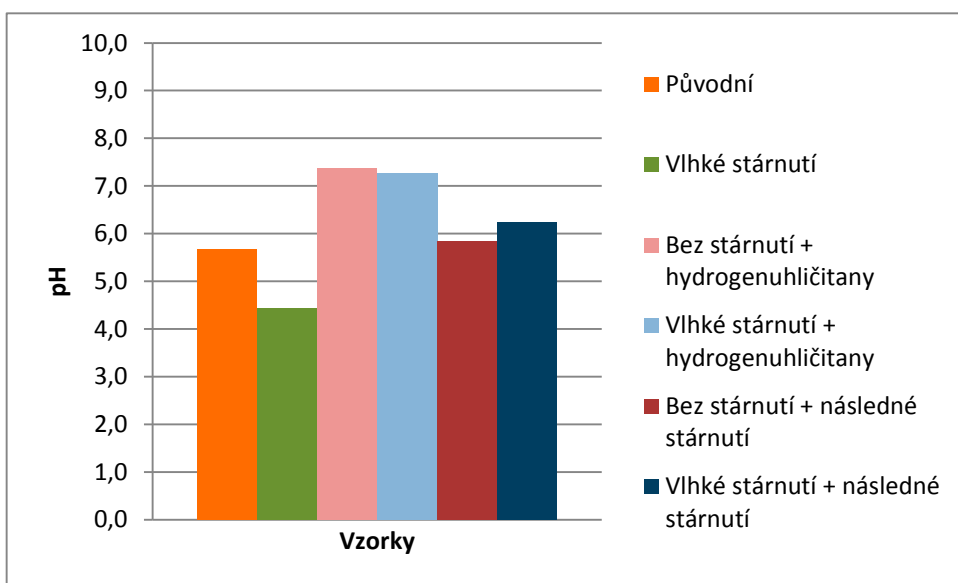
Obr. 46 Graf pH dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi, vzorky původní, stárnuté vlhkým teplem, ošetřené hydrogenuhličitanem a následně stárnuté



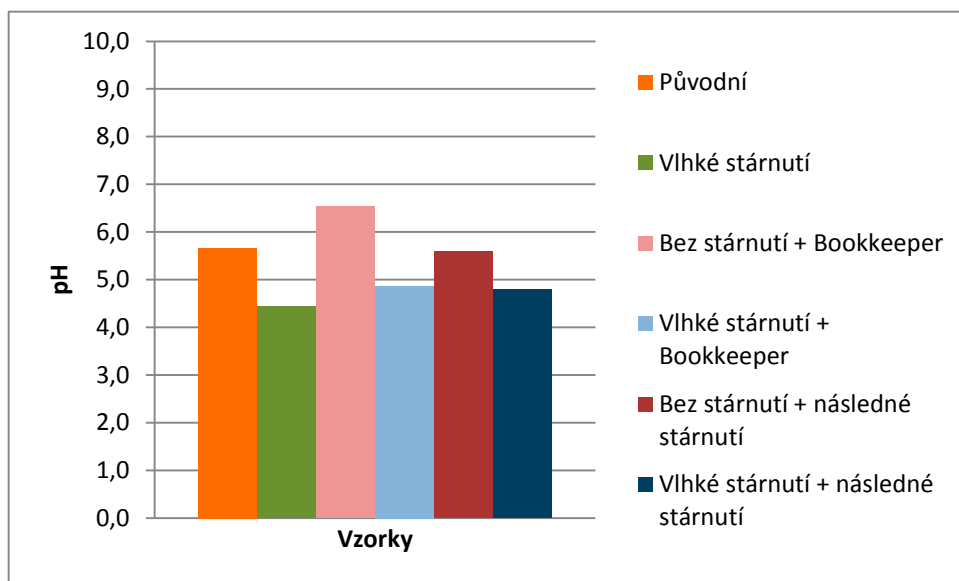
Obr. 47 Graf pH dřevitého papíru potištěného lampovými sazemi, vzorky původní, stárnuté vlhkým teplem, ošetřené Bookkeeperem a následně stárnuté



Obr. 48 Graf pH ručního papíru potištěného lampovými sazemi, vzorky původní, stárnuté vlhkým teplem, ošetřené MMMK a následně stárnuté



Obr. 49 Graf pH ručního papíru potištěného lampovými sazemi, vzorky původní, stárnuté vlhkým teplem, ošetřené hydrogenuhličitanem a následně stárnuté



Obr. 50 Graf pH ručního papíru potištěného lampovými sazemi, vzorky původní, stárnuté vlhkým teplem, ošetřené Bookkeeper a následně stárnuté

Na dřevitém papíře je největší zvýšení pH znatelné u ošetření metodou MMMK (Obr. 45). Po následném stárnutí se pH snížilo, ale pořád ve vrstvě barvy zůstává alkalická rezerva. U ošetření hydrogenuhličitany je vyšší pH povrchu u vzorku stárnutého vlhkým teplem i po následném stárnutí (Obr. 46). Na ručním papíře je opět největší zvýšení pH povrchu po ošetření metodou MMMK a i po následném stárnutí vlhkým teplem je pH zásadité. Hodnoty pH na ručním papíře jsou celkově větší než na dřevitém. Všechny vzorky bez stárnutí po ošetření neutralizací mají větší hodnotu pH než vzorky stárnuté vlhkým teplem po ošetření neutralizací.

## 4. Závěr

Cílem diplomové práce bylo ověřit vliv neutralizace, dezinfekce a urychleného stárnutí na vrstvu tiskařské černě. Tato diplomová práce byla řešena v rámci projektu VEPA (Věda pro papírové artefakty) a navázala na předchozí bakalářské práce a diplomovou práci. Byly použity dva druhy papírů (dřevitý a ruční papír) potištěné dvěma druhy tiskové barvy. Barva obsahovala jako pojídlo předpolymerovaný lněný olej a jako pigment kostní čern nebo lampové saze. Vzorky byly nejprve stárnuté různými metodami urychleného stárnutí (vlhké teplo, suché teplo a vliv plynných polutantů), poté byly ošetřeny neutralizací (MMMK, hydrogenuhličitanu a Bookkeeper®) a dezinfekcí (etoxen a butanol). V rámci této práce byly vzorky následně podrobeny dalšímu urychlenému stárnutí vlhkým teplem po dobu 30ti dnů.

Vliv následného stárnutí vlhkým teplem byl hodnocen pomocí UV-VIS spektrofotometrie, infračervené spektroskopie (ATR), elektronové mikroskopie (SEM) a pH povrchu.

Remisní spektra prokázala největší změny (snížení reflektance) na vzorcích stárnutých vlhkým teplem a ošetřených metodou MMMK na obou druzích papíru potištěných oběma druhy tiskové barvy. Po následném stárnutí vlhkým teplem se hodnoty reflektance opět zvýšily. Znatelné změny ale nejsou výrazné.

Infračervená spektroskopie (ATR) potvrdila degradaci tiskové barvy po následném stárnutí, protože píky v charakteristické oblasti esterů ( $1750\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ ) vymizely nebo se jejich intenzita absorbance výrazně snížila. Dále bylo potvrzeno, že u původně nestárnutých vzorků probíhala hydrolýza pomaleji než u vzorků stárnutých vlhkým teplem. Největší změny probíhaly na vzorcích ošetřených metodou MMMK na ručním papíře, které byly i okem viditelné.

Vlivem vlhkého tepla došlo k porušení barevné vrstvy (vznik černé kroupky), které potvrdila elektronová mikroskopie (SEM). Po měření pH povrchu byly zjištěny největší změny při ošetření metodou MMMK (zvýšení pH). Po následném stárnutí pH povrchu kleslo z důvodu degradace předpolymerovaného lněného oleje a vzniku kyselin.

Diplomová práce potvrdila degradaci barevné vrstvy po následném stárnutí vlhkým teplem a největší alkalickou rezervu po ošetření metodou MMMK.

## Soupis literatury

- [1] Ďurovič M. a kolektiv, *Restaurování a Konzervování Archiválií a Knih*, 1. vydání, Nakladatelství Paseka, Praha, 2002, ISBN 80-7185-383-6
- [2] Zervos S., *Revising Established Tenets in Paper Conservation*, *Procedia–Social and Behavioral Sciences* 73 (2013), [online], [cit. 2014-3-27], dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877042813003091>>
- [3] Vasistha S. K. a Vasistha S. C., *Three Chemical Tests For Comparing The Age Of Paper*, *The Journal of Criminal Law, Criminology, and Police Science* (1962), [online], [cit. 2015-1-15], dostupné z: <<http://www.jstor.org/stable/1141577>>
- [4] Zervos S., *Natural And Accelerated Ageing Of Cellulose And Paper*, *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses* (2010), [online], [cit. 2015-1-12], dostupné z: <[http://users.teiath.gr/szervos/\\_objects/docs/zervos\\_av\\_nova\\_132.pdf](http://users.teiath.gr/szervos/_objects/docs/zervos_av_nova_132.pdf)>
- [5] ISO standard 5630–1, *Paper and board. Accelerated ageing. Part 1: Dry heat treatment at 105 °C*, 1991
- [6] ISO standard 5630–3, *Paper and board. Accelerated ageing. Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65% relative humidity*, 1996
- [7] ISO standard 5630–6, *Paper and board. Accelerated ageing. Part 6: Exposure to atmospheric pollution (nitrogen dioxide)*, 2009
- [8] Henniges U., Schiehsser S., Ahn K., *On The Structure Of The Active Compound In Mass Deacidification Of Paper*, *Holzforschung* (2012), [online], [cit. 2014-3-27], dostupné z: <[http://www.researchgate.net/publication/236222115\\_On\\_the\\_structure\\_of\\_the\\_active\\_compound\\_in\\_mass\\_deacidification\\_of\\_paper](http://www.researchgate.net/publication/236222115_On_the_structure_of_the_active_compound_in_mass_deacidification_of_paper)>
- [9] Sequera S., Cabrita E. J., Macedo M. F., *Antifungals on paper conservation: An overview*, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 74 (2012), 67–86, ISSN 0964-8305
- [10] Michealsen A., Pinzari F., Barbabietola N., Piar G., *Monitoring the effects of different conservation treatments on paper-infecting fungi*, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 84 (2013), 333–341, ISSN 0964-8305
- [11] Baty J. W., Maitland C. L., Minter W., Hubbe M. A., Jordan-Mowery S. K., *Deacidification For Conservation And Preservation Of Paper-Based Works: A Review*, *BioResources*, 5 (2010), 1955-2023, ISSN 1930-2126
- [12] Dr. ing. Ďurovič M. Ing. Paulusová H., Straka R., *Hromadné odkyselování v archivech*, Praha, [online], [cit. 2015-1-19], dostupné z: <<http://www.nacr.cz/Z-Files/odkyselovani.pdf>>
- [13] Reyden D. v. d., *Recent Scientific Research In Paper Conservation*, *The American Institute for Conservation of historic and Artistic Works* (1991), [online], [cit. 2015-1-15], dostupné z: <<http://www.jstor.org/stable/3179619>>

- [14] Kolar J., Novak G., *Effect Of Various Deacidification Solution On Stability Of Cellulose Pulps*, Restaurator (1996), [online], [cit. 2015-1-15], dostupné z: [www.viks.sk/chk/res\\_1\\_04\\_15\\_25.doc](http://www.viks.sk/chk/res_1_04_15_25.doc)
- [15] Sequeira S., Casanova C., Cabrita E. J., *Deacidification Of Paper Using Dispersion Of Ca(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles In Isopropanol. Study Of Efficiency*, Journal of Cultural Heritage 7 (2006), [online], [cit. 2014-3-27], dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207406000756>
- [16] Bacílková B., *Study On The Effect Of Butanol Vapours And Other Alcohols On Fungi*, Restaurator, 27(2006), 186–199, ISSN 0034-5806
- [17] Pácaltová A., *Vliv Světla Na Stabilitu Tiskařské Černě*, Pardubice 2013, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, vedoucí práce Ing. Ondřej Panák
- [19] Sochová A., *Vliv Světla Na Stabilitu Tiskařské Černě*, Pardubice 2013, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, vedoucí práce Ing. Ondřej Panák
- [19] Halenkovič T., *Vliv Dezinfekce A Neutralizace Na Stabilitu Barevné Vrstvy Tiskařské Černě*, Pardubice 2014, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, vedoucí práce Ing. Hana Holická, Ph. D.
- [20] T 529 om-99, *Surface pH Measurement Of Paper*, 1999 TAPPI